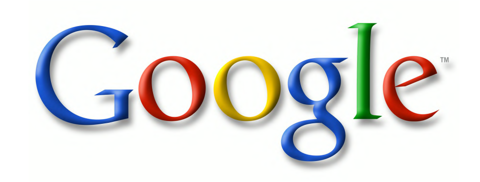



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SEPTIÈME SÉRIE.

1895.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
MASCART.

SEPTIÈME SÉRIE. — TOME IV.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1895

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SPECTRES CALORIFIQUES;

PAR M. E. CARVALLO.

INTRODUCTION.

J'ai été conduit à déterminer des indices de réfraction de rayons calorifiques par l'étude de la dispersion de la lumière dans les cristaux biréfringents ([1]). La principale conclusion de ce Travail était celle-ci : *Des théories connues de la lumière, sont seules compatibles avec les faits simultanés de la double réfraction et de la dispersion celles qui placent la vibration dans un azimut perpendiculaire au plan de polarisation d'un rayon lumineux polarisé rectilignement.* Plus tard, j'ai montré ([2]) que le système de polarisations Maxwell-Sarrau est seul acceptable. Enfin, j'ai fait voir ([3]) que des équations du type Boussinesq-Helmholtz satisfont *rigoureusement* aux lois de la double réfraction telles que les a établies Fresnel, en même temps qu'à celles de la dispersion.

Les dernières conclusions sont basées sur des différences qui portent sur les dernières décimales des indices de réfraction et qui augmentent avec la longueur d'onde :

([1]) *Annales de l'École Normale;* Supplément pour 1890.

([2]) *Comptes rendus*, t. CXII, p. 431; 1891.

([3]) *Comptes rendus*, t. CXII, p. 521; mai 1891.

telle est la raison qui m'a poussé à revenir sur les indices calorifiques. Ce retour paraîtra d'autant plus opportun que M. Poincaré m'a fait l'honneur d'introduire, dans son Cours à la Sorbonne, les résultats rappelés ci-dessus. J'ai donc cherché à perfectionner la méthode expérimentale due à M. Mouton et que j'avais primitivement adoptée. J'ai indiqué à la Société de Physique, dans sa séance du 17 février 1893, le principe des perfectionnements que j'ai réalisés. Dans ce Mémoire, je me propose d'exposer une étude approfondie de la méthode et son application à la dispersion de la fluorine.

CHAPITRE I.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. APPAREILS.

§ 1. MÉTHODES D'OBSERVATION. EXEMPLES; ÉNUMÉRATION DES CAUSES D'ERREUR.

1. *Principe de la méthode.* — Ce qui manque, dans le spectre calorifique, ce sont des repères commodes pour remplacer les raies de Frauenhofer qu'on utilise dans le spectre visible et ultra-violet. M. Mouton y supplée de la façon suivante :

Une lame de quartz Q (*fig.* 3), parallèle à l'axe, est placée entre un polariseur P et un analyseur A. La section principale de A est parallèle à celle de P. La section principale de la lame Q est à 45° des deux premières. Un faisceau de rayons lumineux, parallèles entre eux et perpendiculaires à la lame Q, traverse le système PQA. Analysé par un prisme ou un réseau placé sur la plateforme d'un goniomètre, ce faisceau donne un spectre cannelé de Fizeau et Foucault. M. Mouton prend comme repères les *franges noires* de ce spectre cannelé et il enseigne à trouver leurs longueurs d'onde, leurs indices de réfraction pour une matière quelconque et l'épaisseur de

la lame de quartz ([1]). Dans le spectre calorifique, le réticule de la lunette du goniomètre est remplacé par une pile thermoélectrique linéaire en communication avec un galvanomètre. Les positions de la lunette qui répondent aux minima d'intensité indiqués par le galvanomètre déterminent les positions des franges noires.

L'inconvénient est celui-ci : La position de la lunette qui répond à un minimum d'intensité est difficile à déterminer avec précision, parce que, dans le voisinage, cette intensité varie peu.

Les positions qui se déterminent le mieux sont au contraire celles où l'intensité varie le plus vite. Ces points sont ceux pour lesquels la lame de quartz établit entre son rayon ordinaire et son rayon extraordinaire une différence de phase égale à un entier $\pm \frac{1}{4}$ ([2]). L'intensité du spectre cannelé y est la moitié de l'intensité incidente (abstraction faite des pertes par réflexion et absorption). Les différences de phase égales à un entier ou à un entier $+\frac{1}{2}$ répondent aux franges brillantes ou aux franges obscures. Plus généralement, si φ est la différence de phase, l'intensité i, dans le spectre cannelé, se déduit de l'intensité incidente I par la formule

$$i = \mathrm{I}\cos^2 \pi\varphi. \tag{1}$$

Si l'on tourne le polariseur P ou l'analyseur A de 90°, de façon qu'ils soient non plus parallèles mais croisés, la nouvelle intensité est complémentaire de i et a pour valeur

$$i' = \mathrm{I}\sin^2 \pi\varphi. \tag{2}$$

([1]) MOUTON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. XVIII; *Journal de Physique*, 1ʳᵉ série, t. VIII, p. 393.

([2]) Je me contente de rappeler ici ce résultat et les suivants que j'ai établis antérieurement (*Journal de Physique*, 3ᵉ série, t. II, janvier 1893), et qui résulteront du n° 16 du présent Mémoire.

Ces résultats, faciles à vérifier et que nous aurons l'occasion de démontrer plus loin (n° 16), conduisent à deux méthodes nouvelles que nous allons décrire.

2. *Première méthode expérimentale.* — La section principale de la lame de quartz Q étant à 45° de celle du polariseur P, fixer la lunette du goniomètre à une lecture déterminée du cercle, dans le spectre calorifique, et faire les deux mesures suivantes :

1° *La section principale de l'analyseur* A *étant parallèle à celle du polariseur* P, *mesurer l'intensité* i *de la chaleur reçue par la pile;*

2° *Tourner* P *ou* A *de* 90° *et mesurer la nouvelle intensité* i'.

On aura, d'après les formules (1) et (2),

$$\frac{i - i'}{i + i'} = \cos 2\pi\varphi.$$

On déterminera cette quantité pour des positions de la lunette variant de 2′ en 2′ par exemple; on en déduira, soit par un tracé graphique, soit par une interpolation numérique, la position de la pile qui correspond à

$$\varphi = \pm \tfrac{1}{4} + k, \qquad \text{ou bien} \qquad \cos 2\pi\varphi = 0.$$

Dans cette première manière d'opérer, les positions des pièces P, Q, A de l'appareil interférentiel par rapport au goniomètre sont indifférentes, pourvu que le rayon lumineux les traverse dans l'ordre P, Q, A. Toutefois il convient que, lorsqu'il traverse le prisme, il soit polarisé, soit dans le plan d'incidence, soit perpendiculairement à ce plan, afin d'éviter la cause d'erreur qui proviendrait d'une inégale réflexion des deux composantes de la vibration. Au contraire, dans la deuxième méthode que nous allons décrire, la position des pièces Q, A est déterminée.

3. *Deuxième méthode expérimentale.* — La position du polariseur relativement au goniomètre demeurant in-

différente, plaçons la lame Q, puis l'analyseur A entre le prisme et la lunette du goniomètre. Nous pourrons utiliser les deux images de l'analyseur A. Pour cela, il suffit de l'orienter de façon que les deux images qu'il donne de la fente du collimateur soient bien sur la fente de la pile thermoélectrique. Ce réglage se fait facilement, en retirant le prisme de la plate-forme du goniomètre. Le prisme étant ensuite replacé, on recevra les deux images spectrales sur les deux moitiés d'un thermomètre linéaire différentiel, formé soit avec une pile thermoélectrique, soit avec un bolomètre. Celui-ci mesurera, par les déviations qu'il imprime à un galvanomètre, les valeurs de la quantité $i - i'$ pour les diverses positions de la lunette. Comme dans la première méthode on en déduit les positions pour lesquelles $i - i'$ et, par suite, $\cos 2\pi\varphi$ est nul.

Avant d'entrer dans le détail des appareils, des manipulations et des causes d'erreurs, je vais donner un exemple de l'application de ces méthodes afin de fixer de suite sur la sensibilité qu'on en doit attendre.

4. *Exemples d'application des deux méthodes.* — La lame de quartz employée est une de celles qui ont été étudiées par M. Mouton. D'après les recherches de ce savant, elle a pour épaisseur 369 microns. Pour la longueur d'onde $\lambda = 1^{\mu},444$, elle introduit entre les deux rayons une différence de phase $\varphi = \frac{9}{4}$.

Première méthode. — Si l'on place le système interférentiel P, Q, A (*fig.* 3) devant la fente d'un goniomètre sur lequel on a placé un prisme en spath d'Islande, on pourra, par notre première méthode, déterminer l'indice de réfraction ordinaire du spath, pour cette longueur d'onde $\lambda = 1^{\mu},444$. L'analyseur A peut d'ailleurs être supprimé, se trouvant remplacé par le prisme de spath lui-même. Voici le Tableau des nombres observés.

3 mars 1892.

Spectre dévié à gauche.

Cercle.	i.	i'.	$\cos 2\pi\varphi$.
229°.46′	53,9 mm	31,3 mm	+ 0,265
49	43,0	40,8	+ 0,026
52	31,9	51,3	— 0,233

Spectre dévié à droite.

130°. 8′	28,4 mm	54,4 mm	— 0,314
11	38,7	45,4	— 0,080
14	50,6	36,4	+ 0,163

La première colonne de ce Tableau fait connaître la position de la lunette par la lecture qui lui correspond sur le cercle du goniomètre. Les colonnes i et i' donnent les intensités calorifiques définies au n° 1. Elles sont mesurées en millimètres d'une échelle sur laquelle on observe, par réflexion, la déviation de l'aiguille du galvanomètre. On en déduit par le calcul les valeurs de

$$\cos 2\pi\varphi = \frac{i - i'}{i + i'}$$

qui figurent dans la dernière colonne. Par interpolation, on déduit de là, pour $\cos 2\pi\varphi = 0$, les azimuts

A gauche.....................	229°.49′,3
A droite.....................	130.12,0
$2\Delta =$	99.37,3

L'angle admis du prisme est de 60°,05. On en conclut, pour l'indice

$$n = 1,63639.$$

Deux autres déterminations faites avec le même angle réfringent, mais dans des conditions d'ailleurs diverses, spécialement pour la largeur des fentes, qui ont varié de $0^{mm},8$ à $1^{mm},5$, ont donné (26 février et 2 mars 1892)

1,63643 et 1,63641.

Deuxième méthode. — Le prisme de spath tient lieu du polariseur P; le système Q, A est placé entre le prisme et la lunette. L'analyseur A est biréfringent. La pile thermoélectrique ordinaire est remplacée par une pile différentielle. Voici les déviations galvanométriques observées, pour les divers azimuts :

29 octobre 1892.

Spectre dévié à droite.		*Spectre dévié à gauche.*	
Cercle.	$i - i'$.	Cercle.	$i - i'$.
130°. 0'	−11,7	229°.35'	+14,4
5	− 3,3	40	+ 6,7
10	+ 4,7	45	− 1,2
15	+12,5	50	− 7,7
		55	−12,2

Les positions conclues pour $i - i' = 0$, la double déviation 2Δ et l'indice n ont pour valeurs :

A gauche	229°.44',2
A droite	130. 7,1
$2\Delta =$	99.37,1

$$n = 1,63637.$$

Une autre observation (29 octobre 1892) a donné

$$n = 1,63636.$$

Pour la comparaison, je réunis ces cinq résultats en un Tableau :

Date.	2Δ.	n.	
26 février 1892...	99°.37',6	1,636 41	Première méthode.
2 mars » ...	37,8	1,636 43	Première méthode.
3 mars » ...	37,3	1,636 39	Première méthode.
29 octobre » ...	37,1	1,636 37	Deuxième méthode.
29 octobre » ...	37,0	1,636 36	Deuxième méthode.
Moyennes...	99.37,36	1,636 392	

5. *Erreurs systématiques.* — Si l'on observe que ces déterminations ont été faites avant l'étude approfondie des causes d'erreurs et des meilleures méthodes de réglage, et que le vernier du goniomètre permet de lire seulement la demi-minute, on reconnaîtra que les deux méthodes, et particulièrement la deuxième, sont susceptibles d'une précision supérieure à celle des lectures du vernier. Il importe donc d'étudier avec soin les méthodes de réglage et les erreurs systématiques. Celles-ci se décomposent en trois :

1° Celles qui proviennent du goniomètre. Elles sont étudiées dans ma thèse;

2° Celles qui viennent des dimensions des fentes. Elles s'étudient comme je l'ai exposé dans mon Mémoire *sur la polarisation rotatoire du quartz dans le spectre calorifique;*

3° Celles qui viennent du système interférentiel PQA (*fig.* 3).

C'est l'étude de ces deux dernières causes d'erreur et des méthodes de réglage que nous exposerons. Mais auparavant il convient d'entrer dans quelques détails d'appareils.

§ 2. — Détails d'appareils.

6. *Goniomètre et galvanomètre.* — Le goniomètre est celui qui m'a servi pour ma Thèse (1) et pour mon Mémoire *sur la polarisation rotatoire du quartz* (2). Il me suffira de rappeler ici que la lecture du vernier donne la demi-minute (on évalue à l'estime le quart de minute) et que les objectifs ont 29^{cm} de distance focale et 4^{cm} de diamètre. Le galvanomètre est aussi celui qui m'a servi pour ces deux Mémoires. C'est un galvanomètre Nobili, de la maison Carpentier, dont la résistance est $0^{\omega},75$ et

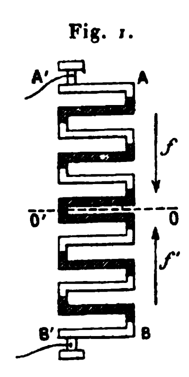
(1) *Annales de l'École Normale,* supplément pour 1890.

(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. XXVI; mai 1892.

dont j'ai augmenté la sensibilité en plaçant moi-même le fil de cocon et réglant l'aimantation des aiguilles.

7. *Pile différentielle.* — Cette pile est représentée schématiquement par la *fig.* 1, qui en donne la section

Fig. 1.



par le plan vertical de symétrie. On voit qu'elle est symétrique aussi par rapport au plan horizontal OO' sur lequel se trouve un double chaînon d'antimoine représenté en hachures. A ce chaînon succède, de chaque côté, un chaînon simple de bismuth figuré en clair, puis vient, de chaque côté, un chaînon simple d'antimoine et ainsi de suite. La face AOB de la pile est exposée aux radiations calorifiques; la face A'O'B' est cachée dans la monture.

Si l'on expose à des rayons d'intensité i la moitié supérieure AO de la pile, le courant passe dans le sens de la flèche f et imprime au miroir du galvanomètre une déviation δ. Si l'on expose au même rayonnement la moitié inférieure BO, il se produit un courant égal au premier, mais dans le sens f' contraire à f et la déviation du galvanomètre est $-\delta$.

Plus généralement, si l'on soumet les deux moitiés de la pile à des radiations d'intensités i et i', la déviation du galvanomètre mesurera la différence $i - i'$.

Cette pile a été très bien réalisée par la maison Carpentier. On verra, plus loin, que les inégalités qui existent entre les indications des deux moitiés AO et OB de cette pile différentielle sont négligeables. Elle offre une résistance de 5^{ohms}. La face antérieure AOB présente 12 soudures dans un rectangle de 30^{mm} de haut sur 2^{mm} de large.

Occupons-nous maintenant de l'analyseur.

8. *Conditions qui déterminent l'analyseur biréfringent.* — Il doit former deux images de la fente, l'un sur la moitié supérieure AO de la pile et l'autre sur la moitié inférieure OB. Il doit donc dévier l'une des images vers le haut et l'autre vers le bas, d'une longueur égale à la demi-hauteur de la fente, laquelle sera environ la moitié de la hauteur de la pile, soit $1^{cm},5$. L'analyseur devra donc déplacer chaque image de $0^{cm},75$. La distance focale des objectifs étant 29^{cm}, la déviation angulaire produite par l'analyseur sur chaque image sera

$$0,75 : 29 = 0,026, \quad \text{soit} \quad 1^{\circ},5.$$

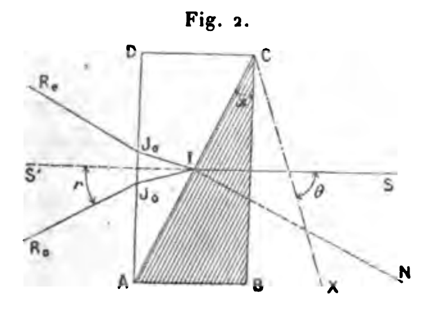
La première idée qui se présente, pour réaliser cet analyseur biréfringent, est celle d'un prisme de Wollaston; mais on est bientôt conduit à rejeter cette solution. En effet, il ne faut pas songer au quartz qui, à cause de sa faible biréfringence, exigerait un angle de 69°. Pour offrir un diamètre égal à celui des objectifs (4^{cm}), il devrait avoir une longueur de $10^{cm},7$. Ces dimensions sont démesurées. Le spath d'Islande conduit à des résultats en apparence plus pratiques. On trouve, en effet, que l'angle du prisme doit être $9^{\circ},5$, ce qui conduit à une faible longueur; mais ici la difficulté serait d'avoir une face parallèle à l'axe offrant un diamètre de 4^{cm}. La chose n'est certes pas impossible, mais elle serait coûteuse, eu égard à la forme des cristaux naturels, qui sont généralement peu développés dans le sens de l'axe cristallogra-

phique. C'est la solution qu'on devra préférer, si l'on ne recule pas devant la dépense.

J'ai obtenu une solution beaucoup plus économique, d'une réalisation facile et très satisfaisante, au moyen de deux prismes, l'un en spath et l'autre en verre, en choisissant, comme face de collage, une face de clivage du spath, ce qui est très favorable à la taille, d'une part, et d'autre part permet d'utiliser avantageusement les dimensions des cristaux naturels.

9. *Calcul d'un analyseur biréfringent en spath et verre.* — Soient (*fig.* 2) ABCD la section principale de

Fig. 2.



l'analyseur, ACD le prisme de verre, ACB le prisme de spath, AC une face de clivage du cristal, CX son axe cristallographique incliné à 45° sur cette face [1]; SIJ_oR_o et SIJ_eR_e la marche de chacun des deux rayons; IN la normale à la face AC. Nous voulons calculer quel angle $\widehat{ACB} = \widehat{SIN} = \alpha$ il faut donner au prisme, pour que les deux rayons réfractés J_oR_o et J_eR_e soient également déviés de part et d'autre du rayon incident SI d'un angle $r = 0{,}026$. Les indices de réfraction principaux n_o et n_e du spath sont donnés; les inconnues de la ques-

[1] Cornu, *Réfraction à travers un prisme suivant une loi quelconque* (*Ann. de l'Éc. Norm.*, 2e série, t. III, p. 1).

tion sont l'indice ν du verre à employer et l'angle α. L'indice n du rayon extraordinaire dans la direction SI est une fonction de α, connue par les lois de la double réfraction.

Soit x la déviation du rayon ordinaire à la surface de séparation AC du spath et du verre. On aura, pour la réfraction de l'onde plane ordinaire sur la surface AC, la formule

$$\frac{\sin\alpha}{\sin(\alpha+x)} = \frac{\nu}{n_0}, \qquad \text{d'où} \qquad \sin(\alpha+x) = \frac{n_0}{\nu}\sin\alpha.$$

On aura, de même, pour l'onde extraordinaire

$$\sin(\alpha - x) = \frac{n}{\nu}\sin\alpha.$$

En ajoutant et retranchant ces deux formules membre à membre, on obtient deux équations d'où l'on tire

$$\left.\begin{array}{ll}(1) & \cos x = \dfrac{n_0+n}{2\nu} \\ (2) & \sin x = \dfrac{n_0-n}{2\nu}\tan\alpha\end{array}\right\} \quad \text{tang}\, x = \frac{n_0-n}{n_0+n}\,\text{tang}\,\alpha.$$

Les deux rayons se comporteront de même à la sortie sur la face AD et l'on aura, pour cette réfraction, l'équation

$$(3) \qquad \sin r = \nu \sin x.$$

Les équations (1), (2), (3) résolvent le problème.

Éliminant l'inconnue auxiliaire x entre l'équation (2) et chacune des équations (3) et (1), il vient

$$(4) \qquad \sin r = \frac{n_0-n}{2}\,\text{tang}\,\alpha,$$

$$(5) \qquad \nu^2 = \left(\frac{n_0+n}{2}\right)^2 + \sin^2 r.$$

Comme n est une fonction connue de α, l'équation (4)

fera connaître α; n étant alors connu, l'équation (5) donne ν. Il reste, pour faire ce calcul, à trouver l'expression de n en fonction de α.

Or, si θ est l'angle du rayon lumineux SI avec l'axe cristallographique X, on a, pour l'indice du rayon extraordinaire dans la direction SI,

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1}{n_o^2}\cos^2\theta + \frac{1}{n_e^2}\sin^2\theta = \frac{\frac{1}{n_o^2}+\frac{1}{n_e^2}}{2} + \frac{\frac{1}{n_o^2}-\frac{1}{n_e^2}}{2}\cos 2\theta.$$

D'ailleurs, on a, sur la figure,

$$\theta = \frac{\pi}{4} + \alpha,$$

d'où

$$\cos 2\theta = -\sin 2\alpha.$$

Je porte cette valeur dans l'expression de $\frac{1}{n^2}$ et je pose en même temps

$$(6) \qquad \frac{1}{n_o^2} + \frac{1}{n_e^2} = \frac{2}{m^2}, \qquad \frac{\frac{1}{n_e^2}-\frac{1}{n_o^2}}{\frac{1}{n_o^2}+\frac{1}{n_e^2}} = \mu;$$

il vient

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1}{m^2}[1+\mu\sin 2\alpha],$$

ou, en négligeant le carré μ^2,

$$(7) \qquad n = m\left[1 - \frac{\mu}{2}\sin 2\alpha\right].$$

C'est cette valeur que je dois porter dans l'équation (4), qui devient ainsi

$$\sin r = \frac{n_o - m}{2}\tang\alpha + \frac{m\mu}{2}\sin^2\alpha.$$

Quant à la formule (5), le second terme du second

membre est tout à fait négligeable devant le premier, car le rapport de ces deux termes est

$$\frac{\sin^2 r}{\left(\frac{n_o+n}{2}\right)^2} = \left(\frac{0,025}{1,5}\right)^2 = \frac{1}{3600} \text{ environ.}$$

En résumé, les formules de résolution (4) et (5) se réduisent à celles-ci :

(I) $$\sin r = \frac{n_o - m}{2} \operatorname{tang} \alpha + \frac{m\mu}{2} \sin^2 \alpha,$$

(II) $$\nu = \frac{n_o + n}{2},$$

avec

(III) $$\frac{1}{m^2} = \frac{\frac{1}{n_o^2} + \frac{1}{n_e^2}}{2}, \qquad \mu = \frac{\frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2}}{\frac{1}{n_e^2} + \frac{1}{n_o^2}},$$

$$n = m - \frac{m\mu}{2} \sin 2\alpha.$$

Pour la longueur d'onde $1^{\mu},45$, qui est située vers le milieu du spectre calorifique étudié par nous, on a [1]

$$n_o = 1,636, \qquad n_e = 1,478;$$

d'où l'on déduit

$$m = 1,550, \qquad \mu = 0,1013, \qquad \frac{n_o - m}{2} = 0,043,$$

$$\frac{m\mu}{2} = 0,0785.$$

Si à ces données on joint celles du n° 3

$$\sin r = 0,026,$$

il vient, pour l'équation (1) à résoudre par rapport à α :

(I)′ $$2,6 = 4,3 \operatorname{tang} \alpha + 7,85 \sin^2 \alpha.$$

---

[1] CARVALLO, Thèse, *Annales de l'École Normale*. Supplément pour 1890.

Pour résoudre cette équation, il suffit de faire une Table rapide de la fonction représentée par le second membre.

Extrait d'une table de la fonction

$$y = 4,3 \tang\alpha + 7,85 \sin^2\alpha :$$

α.	$4,3 \tang\alpha$.	$7,85 \sin^2\alpha$.	y.
20°.........	1,56	0,92	2,48
22°.........	1,73	1,10	2,83
24°.........	1,91	1,66	3,57

De cette Table, il résulte que la solution de l'équation (I)' est

$$\alpha = 21°.$$

La formule (II) donne alors

$$\nu = 1,564.$$

Cette donnée $\nu = 1,564$ relative à la longueur d'onde, $\lambda = 1^{\mu},45$ ne pouvait guère servir au constructeur, M. Pellin.

J'ai repris le même calcul pour quelques raies de Frauenhofer, afin de le fixer sur la qualité du verre à rechercher. Les données que je lui ai fournies sont celles-ci :

Raies.	Indices.
A	1,579
C	1,582
D	1,585
F	1,592

10. *Réalisation de l'analyseur biréfringent.* — J'ai d'abord fait tailler le prisme de spath et l'ai soumis au contrôle des mesures goniométriques (7 octobre 1892). L'angle $\widehat{ACB} = \alpha$ s'est trouvé de 21°2' (*fig.* 2). La face

de clivage AC présente la forme d'un losange AECE' dont les diagonales sont

$$AC = 5^{cm},0, \qquad EE' = 6^{cm},0.$$

La distance des côtés parallèles est $4^{cm},0$.

Pour les indices de réfraction de la raie C, dans la direction SI normale à la face artificielle BC (*fig.* 2), j'ai trouvé, par la déviation des rayons ordinaire et extraordinaire,

$$n_0 = 1,654$$
$$n = 1,509$$
Moyenne........ $= 1,582$

Le prisme de spath était donc bien réalisé.

M. Pellin m'a ensuite livré à l'essai trois flints légers. Chacun présentait sur un bord un angle de 60° à travers lequel j'ai mesuré l'indice de la raie C. J'ai obtenu les résultats suivants :

Numéros.	Densité.	Angle.	Déviation.	Indice conclu.
		° ′	° ′	
1.....	3,16	60.6,0	43.56,0	1,5740
2.....	3,18	12,0	43.57,0	1,5750
3.....	3,21	4,0	44.40,0	1,5823

C'est donc le flint n° 3 que j'ai choisi pour la construction de l'analyseur, son indice coïncidant avec celui qui a été calculé au n° 9 et qui a été retrouvé comme moyenne des mesures des indices n_0 et n du spath dans la direction normale à la face artificielle BC.

L'analyseur, construit comme il vient d'être exposé, est fixé dans un tube muni d'un tambour divisé en degrés. Ce tube tourne dans un second tube fixe. Celui-ci porte un repère devant lequel se meut le tambour divisé du tube mobile (*fig.* 3, pièce A).

CHAPITRE II.

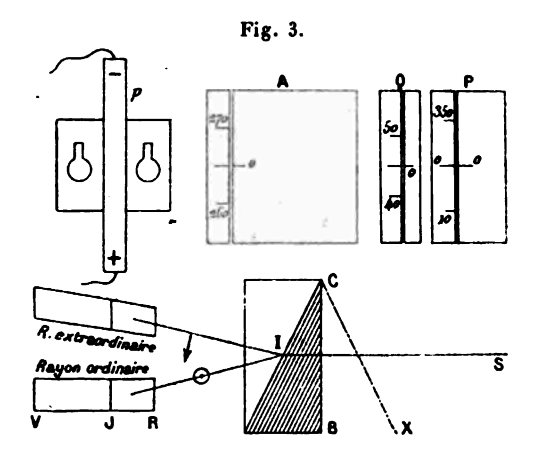
DISCUSSION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

§ 1. — Réglages (1).

11. *Réglage de l'analyseur* A *et repérages divers.* — Le prisme, le polariseur et la lame de quartz étant ôtés, et l'analyseur seul étant interposé entre le collimateur et la lunette du goniomètre calorifique, on tourne l'analyseur dans sa monture jusqu'à ce que les deux images qu'il fournit soient dans le prolongement l'une de l'autre, en coïncidence avec la fente de la pile.

Cette opération se fait à 0°,1 près environ. Elle a placé l'analyseur à 265°,0 (28 mars 1894).

Fig. 3.



Voici (*fig.* 3) un schéma servant à repérer les positions des divers éléments de l'appareil.

La partie supérieure représente en P, Q, A les projec-

(1) La lame de quartz et l'analyseur, montés sur l'alidade qui porte la lunette, sont réglés de façon que l'axe optique de la lunette soit perpendiculaire à leurs faces. Ce réglage, des plus faciles, ne demande aucune explication.

tions horizontales des montures du polariseur, du quartz et de l'analyseur avec le sens des graduations ; puis une projection p de la pile thermoélectrique sur un plan de profil (normal aux rayons lumineux). Les signes + et — indiquent le sens du courant comme il va être expliqué. La partie inférieure de la *fig*. 3 représente une coupe verticale BC de l'analyseur, avec la marche des deux rayons, sur lesquels on a marqué la position de la vibration; enfin, les deux images spectrales V, J, R que l'analyseur donne, l'une au-dessus de l'autre, sur le plan de profil qui contient la fente placée devant la pile p.

On voit que, dans la disposition actuelle des éléments, l'image extraordinaire est déviée vers le haut, et l'image ordinaire vers le bas. On peut remarquer que celle-ci est achromatique, tandis que l'image ordinaire présente un fort chromatisme, les différentes couleurs étant déviées par l'analyseur à des hauteurs qui augmentent du rouge au violet.

Pour compléter ces renseignements, on a placé le polariseur devant le goniomètre et ôté la lame de quartz. Lorsque sa graduation est au zéro, l'image ordinaire (inférieure) est éteinte. Le galvanomètre est alors dévié de façon que la lecture de l'échelle diminue. Je dirai qu'il reçoit un courant négatif. Comme vérification, on constate que, le polariseur étant à 90°, l'image extraordinaire (supérieure) est éteinte et la pile donne un courant positif.

12. *Inégalité des indications des deux moitiés de la pile et des affaiblissements infligés par l'analyseur aux deux rayons qu'il transmet.* — Enlevons le polariseur, puis recevons sur la pile les deux images fournies par l'analyseur. Si aucune des deux inégalités ici étudiées n'est sensible, le galvanomètre restera au zéro. Si celle de la pile seule est sensible, si par exemple la demi-pile inférieure est plus fortement impressionnée que la demi-pile

supérieure, le galvanomètre accusera un courant positif ([1]). Ce courant demeurera le même quand on fera tourner l'analyseur à 180°, de façon à l'amener à la lecture de 85°,0. Si, au contraire, l'inégalité due aux réflexions et absorptions de l'analyseur est seule à se faire sentir ; si, par exemple, le rayon ordinaire est plus affaibli que le rayon extraordinaire, la position 265° de l'analyseur fournira un courant négatif. Ce courant changera de sens, sans changer de grandeur, quand on mettra l'analyseur à 85°.

Plusieurs mesures ont été faites dans des conditions variées : la lumière incidente, empruntée au soleil, a été reçue, soit directement, soit à travers une lentille collectrice. La graduation de l'analyseur (*fig.* 3) a été tournée soit vers la pile (première position), soit vers l'héliostat (deuxième position). La largeur des fentes a aussi varié. Je rapporte seulement la série la plus récente que j'ai effectuée ; les autres ont donné des résultats analogues.

28 mars 1894.

	Déviations galvanométriques.	
Analyseur.	1re position.	2e position.
265,0	−46	+20
85,0	+66	−34

On diminue la largeur de la fente du collimateur :

85,0	+64	−15
265,0	−69	+19

On voit d'abord nettement que, dans la première position, le rayon ordinaire est plus affaibli que le rayon extraordinaire. C'est l'inverse dans la deuxième position.

([1]) Dans la lecture de ce numéro et généralement de tout ce qui suit on doit se reporter aux repérages du n° 11.

On aperçoit ensuite une influence sensible de la fente du collimateur, ce qui est naturel ([1]). Mais lorsque la fente est bien réglée, de façon que chacune des images fournies par l'analyseur frappe bien entièrement la demi-pile correspondante, sans aucune perte soit sur l'autre demi-pile, soit sur les bords de la fente qui donne accès à la lumière sur la pile, les deux demi-piles sont également impressionnées par la lumière incidente. Le seul écart vient alors des inégales réflexions et absorptions infligées par l'analyseur aux deux rayons qu'il transmet. Je dois cependant ajouter que, pour les fortes intensités fournies ici par le soleil, on constate l'inégalité suivante des deux moitiés de la pile : quand on cherche à amener à zéro la déviation du galvanomètre, à l'aide du polariseur placé à 45° de l'analyseur, on trouve que cette circonstance est impossible à atteindre. Dans le voisinage de la position cherchée du polariseur, le galvanomètre indique au premier instant un courant dans un sens bientôt suivi d'un courant de sens contraire. Ce phénomène est dû sans doute aux courants d'air chaud et aux courants de conduction calorifique qui se propagent sur les deux moitiés de la pile. Malgré cette perturbation, il y a avantage à employer la forte intensité du soleil qui donne encore plus de précision qu'une source moins chaude : on peut évaluer à 0°,1 environ l'indécision introduite sur la position du polariseur par la perturbation que je viens de signaler. C'est elle seule qui limite la précision de ce réglage.

13. *Conséquences du numéro précédent relativement au réglage du polariseur* P. — Supposons l'analyseur à 265°. Lorsque le polariseur est au zéro, l'image ordinaire

---

([1]) Un examen attentif m'a montré que la qualité de la fente n'est pas assez parfaite. Les bords ne sont pas suffisamment rectilignes; la vis qui les met en mouvement ne conserve pas assez leur parallélisme. Je m'occupe de faire améliorer ce détail pour mes recherches ultérieures.

(inférieure) est éteinte (1). L'azimut de la vibration P_0 transmise par le polariseur est donc vertical comme pour la vibration extraordinaire A_e de l'analyseur (2). Pour que le galvanomètre indique un courant nul, il faudra faire tourner le polariseur d'un angle théoriquement égal à $\frac{\pi}{4}$. Cet angle aura pratiquement une valeur un peu plus grande $\frac{\pi}{4} + \varepsilon$ à cause de l'affaiblissement prépondérant du rayon ordinaire de l'analyseur. Cherchons quelle relation lie l'angle ε à l'excès α de l'affaiblissement du rayon ordinaire sur celui du rayon extraordinaire. Soit P l'amplitude de la vibration du polariseur, affaiblie cependant dans la même proportion que la vibration extraordinaire A_e de l'analyseur. On aura

$$A_e = P \cos\left(\frac{\pi}{4} + \varepsilon\right),$$

ou, en négligeant le second ordre de la quantité petite ε,

$$A_e = P(1 - \varepsilon) \cos\frac{\pi}{4}.$$

L'intensité de cette radiation est mesurée, au même ordre d'approximation, par

$$(1) \qquad i_e = A_e^2 = \frac{P^2}{2}(1 - 2\varepsilon).$$

De même, si le rayon ordinaire était affaibli dans la même proportion que le rayon extraordinaire, son intensité serait mesurée par

$$A_0^2 = \frac{P^2}{2}(1 + 2\varepsilon);$$

---

(1) Cf. repérages du n° 11 et *fig.* 3.

(2) J'adopte le système de polarisation de M. Sarrau ou, ce qui revient au même ici, de Fresnel.

mais, à cause de l'excès α de son affaiblissement, elle sera

$$(2) \qquad i_0 = A_0^2(1-\alpha) = \frac{P^2}{2}(1-\alpha+2\varepsilon).$$

Si l'on retranche les égalités (1) et (2) membre à membre, on obtient, en se rappelant que les intensités i_0 et i_e sont égales (puisqu'on a placé le polariseur dans la position qui annule la déviation galvanométrique),

$$0 = i_0 - i_e = \frac{P^2}{2}(-\alpha+4\varepsilon).$$

On tire de là

$$\alpha = 4\varepsilon \quad \text{ou} \quad \varepsilon = \frac{\alpha}{4}.$$

Les positions du polariseur qui donnent la déviation zéro du galvanomètre font donc avec la position qui éteint l'image ordinaire les angles $+\frac{\pi}{4}+\varepsilon$ et $-\frac{\pi}{4}-\varepsilon$. Leur angle est $\frac{\pi}{4}+2\varepsilon$.

14. *Réglage du polariseur* P. — Je reporte ici deux mesures faites avec le soleil.

28 mars 1894.

Polariseur.	Galvano-mètre.	Positions conclues pour les déviations nulles.		
	1re mesure, avec la lentille collectrice.			
314°,5	− 81	315°,05	Polariseur..	359°,92
315,5	+ 65			
45,0	− 44	44,79		ε = − 0,13
44,0	+ 162			
	2e mesure, sans lentille collectrice.			
314,0	− 9	314,28	Polariseur..	359,84
315,0	+ 23			
45,0	+ 12	45,41		ε = + 0,56
46,0	− 17			

D'autres mesures très concordantes ont été faites les 29 et 30 mars. On en trouvera, au n° 18, deux autres faites le 2 avril. De toutes ces mesures ressort le même fait : La valeur de ε est variable et change même de signe ; elle dépend essentiellement de la marche du faisceau éclairant. Je n'en ai pas encore trouvé la cause. Quoi qu'il en soit, toutes mes mesures ont toujours concordé à montrer que la position du polariseur qui éteint l'image ordinaire de l'analyseur est déterminée à 0°,1 près environ ([1]).

15. *Réglage de la lame de quartz.* — Je cherche la position qui conserve la déviation zéro du galvanomètre fournie par la position précédemment trouvée pour le polariseur. Cette position sera évidemment telle que la section principale de la lame de quartz sera parallèle ou perpendiculaire à celle du polariseur. Voici les nombres observés :

30 mars 1894.

Position de la lame.	Galvanomètre.	Position conclue.
45°,7	−6	45°,8
45°,9	+5	

Cette lecture 45°,8, déterminée à 0°,1 près, rend la section principale de la lame parallèle à celle du polariseur qui amène à zéro la déviation du galvanomètre. A partir de là, il faut tourner la lame de quartz de l'angle ε. Or, l'angle ε a été trouvé, le 30 mars, de −0°,8. La lame de quartz a donc été placée à la lecture :

$$45°,8 + 0°,8 = 46°,6 \ ([2]).$$

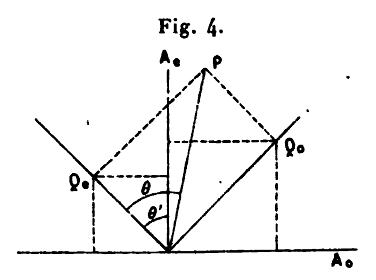
([1]) Depuis que ces lignes sont écrites, de nouvelles recherches m'ont conduit à cette conclusion : Par suite des défauts des surfaces optiques, quand on varie le faisceau éclairant, l'image de la fente collimatrice se déplace. Des parties différentes sont arrêtées par les lèvres de la fente de la pile. De là les inégalités constatées. Avec une large ouverture de pile, on trouve la valeur de ε assez constante : le 18 mai 1894, trois mesures ont donné $\varepsilon = +0°,50, +0,47, +0,60$.

([2]) Le signe de cette correction se voit sur la disposition de la *fig.* 3,

§ 2. — Erreurs systématiques dues au système interférentiel PQA.

16. *Influence des défauts de réglage du polariseur et de la lame de quartz.* — Soient P (*fig.* 4) l'amplitude de

Fig. 4.



la vibration incidente du polariseur, Q_0 et Q_e celles des vibrations ordinaire et extraordinaire de la lame de quartz, A_0 et A_e les vibrations ordinaire et extraordinaire de l'analyseur. Soient θ et θ' les angles de Q_e avec P et A_e. La vibration incidente P se décompose en deux autres dont les amplitudes sont

$$Q_e = P\cos\theta, \qquad Q_0 = P\sin\theta.$$

Calculons la différence de phase établie par la lame de quartz entre ces deux vibrations. Soient n_0 et $n_e > n_0$ les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire du quartz pour une radiation dont la longueur d'onde dans le vide est λ. La longueur d'onde du rayon extraordinaire dans la lame de quartz sera

$$l_e = \frac{\lambda}{n_e}.$$

Si donc e est l'épaisseur de la lame de quartz, le nombre de longueurs d'onde parcourues par le rayon

qui reproduit schématiquement la disposition expérimentale. Dans le polariseur P, c'est le repère O qui est fixé à la monture et la graduation qui est mobile. C'est le contraire pour la lame de quartz Q.

extraordinaire sera

$$\frac{e}{l_e} \quad \text{ou} \quad \frac{en_e}{\lambda}.$$

De même, le nombre de longueurs d'onde parcourues par le rayon ordinaire sera $\frac{en_0}{\lambda}$. L'excès de la phase du rayon extraordinaire sur celle du rayon ordinaire est donc

$$\varphi = \frac{(n_e - n_0)e}{\lambda}. \tag{1}$$

Si donc l'équation de la vibration ordinaire au sortir de la lame est

$$q_0 = Q_0 \cos 2\pi \frac{t}{T} = P \sin\theta \cos 2\pi \frac{t}{T}, \tag{2}$$

celle du rayon extraordinaire sera

$$q_e = Q_e \cos 2\pi\left(\frac{t}{T} + \varphi\right) = P\cos\theta \cos 2\pi\left(\frac{t}{T} + \varphi\right). \tag{3}$$

Ces deux vibrations q_0 et q_e donnent, suivant la vibration extraordinaire A_e de l'analyseur, la vibration résultante :

$$\begin{aligned} a_e &= q_e \cos\theta' + q_0 \sin\theta' \\ &= P\left[\cos\theta \cos\theta' \cos 2\pi\left(\frac{t}{T} + \varphi\right) + \sin\theta \sin\theta' \cos 2\pi \frac{t}{T}\right], \end{aligned}$$

que l'on peut écrire

$$\begin{aligned} a_e = &\ \frac{P}{2}\cos(\theta + \theta')\left[\cos 2\pi\left(\frac{t}{T} + \varphi\right) - \cos 2\pi \frac{t}{T}\right] \\ &+ \frac{P}{2}\cos(\theta - \theta')\left[\cos 2\pi\left(\frac{t}{T} + \varphi\right) + \cos 2\pi \frac{t}{T}\right], \end{aligned}$$

ou encore

$$\begin{aligned} a_e = &-P\cos(\theta + \theta')\sin\pi\varphi \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} + \frac{\varphi}{2}\right) \\ &+ P\cos(\theta - \theta')\cos\pi\varphi \cos 2\pi\left(\frac{t}{T} + \frac{\varphi}{2}\right). \end{aligned}$$

Cette formule donne, pour le rapport de l'intensité émergente à l'intensité incidente,

$$(4)\qquad \frac{a_e^2}{P^2} = \cos^2(\theta+\theta')\sin^2\pi\varphi + \cos^2(\theta-\theta')\cos^2\pi\varphi \ (^1).$$

Pour passer de la vibration extraordinaire a_e à la vibration ordinaire a_0, il suffit de remplacer θ' par $\theta'+\frac{\pi}{2}$ dans la formule (4). Il vient ainsi

$$(5)\qquad \frac{a_0^2}{P^2} = \sin^2(\theta+\theta')\sin^2\pi\varphi + \sin^2(\theta-\theta')\cos^2\pi\varphi.$$

Les points que l'observation détermine sont ceux pour lesquels la différence des intensités (4) et (5) est nulle, c'est-à-dire ceux pour lesquels on a

$$(6)\qquad o = \cos 2(\theta-\theta')\cos^2\pi\varphi + \cos 2(\theta+\theta')\sin^2\pi\varphi.$$

Si l'on désigne par ε et ε' les erreurs de réglage de la lame de quartz relativement au polariseur et à l'analyseur, on a

$$\theta = \frac{\pi}{4}+\varepsilon, \qquad \theta' = \frac{\pi}{4}+\varepsilon',$$

et l'équation (6) s'écrit

$$(6)'\qquad o = \cos 2(\varepsilon-\varepsilon')\cos^2\pi\varphi - \cos 2(\varepsilon+\varepsilon')\sin^2\pi\varphi.$$

Si ε ou ε' est nul, l'équation (6)' donne $\cos 2\pi\varphi = o$.

---

(1) Si l'on fait $\theta = \theta' = \frac{\pi}{4}$, on retrouve la formule (1) du n° 3 de mon article au *Journal de Physique* (3e série, t. II, janvier 1893) que j'ai reportée à la formule (1) du n° 1 du présent Mémoire, savoir : $\frac{a_e^2}{P^2}$ ou $\frac{i_e}{I} = \cos^2\pi\varphi$. Les points pour lesquels cette quantité varie le plus vite sont ceux pour lesquels la dérivée $\sin 2\pi\varphi$ est maximum. En ces points, on a $\cos 2\pi\varphi = o$. Ils sont bien donnés, comme on l'a rapporté au n° 1, par la formule

$$\varphi = k \pm \frac{1}{4} \qquad (k \text{ entier quelconque}).$$

L'erreur sur la détermination de φ est alors nulle. L'erreur sur φ est donc de l'ordre de $\varepsilon\varepsilon'$ au moins. Pour la calculer, je néglige les quantités d'ordre supérieur au deuxième : il vient

$$[1-2(\varepsilon-\varepsilon')^2]\cos^2\pi\varphi-[1-2(\varepsilon+\varepsilon')^2]\sin^2\pi\varphi=0,$$

ou, en remplaçant $\cos^2\pi\varphi$ et $\sin^2\pi\varphi$ par $\frac{1}{2}$ dans les termes de correction (contenant ε ou ε'),

$$\cos 2\pi\varphi=(\varepsilon-\varepsilon')^2-(\varepsilon+\varepsilon')^2=-4\varepsilon\varepsilon'.$$

Soit $\varphi=\frac{1}{4}+\delta\varphi$ la phase déterminée par cette formule, on aura

$$-4\varepsilon\varepsilon'=\cos\left(\frac{\pi}{2}+2\pi\,\delta\varphi\right)=-\sin 2\pi\,\delta\varphi=-2\pi\,\delta\varphi.$$

L'erreur $\delta\varphi$ a donc pour valeur

$$\delta\varphi=+\frac{2\varepsilon\varepsilon'}{\pi}.$$

Si, dans cette formule, on remplace ε et ε' par des angles de 1°, soit, en parties du rayon, $\varepsilon=\varepsilon'=0,0175$, il vient

$$\delta\varphi=+0,0002.$$

Si l'on se reporte à nos observations sur la fluorine (n° 36, Table VI), on voit que, pour la variation de phase $\delta\varphi=0,5$, on a la variation d'indice $\delta n=0,00100$ environ. Donc, pour la variation $\delta\varphi=+0,0002$, on aura $\delta n=0,0000002$, erreur tout à fait négligeable. Or, nous avons vu que les erreurs ε et ε' sont voisines de $0^\circ,1$. L'erreur sur la détermination de n est donc encore environ 100 fois plus petite que celle que nous venons de calculer. Ainsi :

Les défauts de réglage du polariseur et de la lame de quartz relativement à l'analyseur sont entièrement négligeables, dans la mesure des indices de réfraction.

17. *Influence de l'inégalité des affaiblissements exercés par la lame de quartz sur les rayons ordinaire et extraordinaire* (*fig.* 4).

Je représente par 1 l'amplitude de la vibration ordinaire transmise par la lame de quartz. L'amplitude de la vibration extraordinaire transmise pourra être un peu plus faible; je la représente par $1-\alpha$. Les équations (2) et (3) du précédent numéro donneront, en faisant $\theta = \frac{\pi}{4}$,

$$q_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cos 2\pi \frac{t}{T}, \qquad q_e = \frac{1-\alpha}{\sqrt{2}} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \varphi\right).$$

Les vibrations extraordinaire et ordinaire de l'analyseur seront représentées par les formules

$$a_e = \frac{q_0 + q_e}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2}\left[\cos 2\pi \frac{t}{T} + (1-\alpha)\cos 2\pi\left(\frac{t}{T} + \varphi\right)\right].$$
$$a_0 = \frac{q_0 - q_e}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2}\left[\cos 2\pi \frac{t}{T} - (1-\alpha)\cos 2\pi\left(\frac{t}{T} + \varphi\right)\right].$$

Les intensités de ces deux rayons sont respectivement

$$i_e = \tfrac{1}{4}[1 + (1-\alpha)\cos 2\pi\varphi]^2 + \tfrac{1}{4}(1-\alpha)^2 \sin^2 2\pi\varphi,$$
$$i_0 = \tfrac{1}{4}[1 - (1-\alpha)\cos 2\pi\varphi]^2 + \tfrac{1}{4}(1-\alpha)^2 \sin^2 2\pi\varphi.$$

L'observation détermine les positions pour lesquelles la différence de ces intensités est nulle, c'est-à-dire pour lesquelles on a

$$0 = (1-\alpha)\cos 2\pi\varphi \quad \text{ou} \quad \cos 2\pi\varphi = 0.$$

L'inégalité α introduite par la lame de quartz est donc sans influence sur la détermination des indices de réfraction : elle ne change pas la position de nos repères dans le spectre.

18. *Influence de l'inégalité des effets des deux rayons transmis par l'analyseur.* — Soit par la différence d'impressionnabilité des deux moitiés de la pile différentielle, soit plus encore (n^{os} **12** et **14**) à cause de la différence des

modifications subies par les deux rayons de l'analyseur à travers le système optique, la même intensité incidente produira des effets galvanométriques différents, que je représente par 1 pour le rayon extraordinaire et $1 - \alpha$ pour le rayon ordinaire de l'analyseur. On aura alors, pour les intensités des courants fournis par les deux images,

$$i_e = -\cos^2 \pi\varphi.$$
$$i_0 = +(1 - \alpha)\sin^2 \pi\varphi.$$

Les points déterminés par l'observation sont ceux pour lesquels la somme algébrique de ces deux courants est nulle :

$$0 = -\cos^2 \pi\varphi + (1 - \alpha)\sin^2 \pi\varphi$$

ou

$$\cos 2\pi\varphi = -\alpha \sin^2 \pi\varphi.$$

En posant

$$\varphi = k \pm \tfrac{1}{4} + \delta\varphi,$$

et négligeant les termes d'ordre supérieur au premier, il vient

$$\delta\varphi = \pm \frac{\alpha}{4\pi}.$$

Telle est l'erreur que produit la cause ici étudiée sur la position des repères. Les positions observées des repères correspondent donc aux phases données par la formule

$$(1) \qquad \varphi = k \pm \frac{1}{4} \pm \frac{\alpha}{4\pi}.$$

Nous avons vu (nº **14**) la difficulté qu'il y a à déterminer α, difficulté qui provient surtout de la variabilité de cet élément avec le faisceau lumineux envoyé sur le goniomètre. Nous avons une idée de la grandeur de α; mais il faut renoncer à en connaître la valeur précise pour appliquer une correction à la valeur de φ observée. J'ai donc cherché un moyen d'éliminer cette cause d'erreur. Il est

visible qu'en tournant la lame de quartz de $\frac{\pi}{2}$ on ne change rien aux formules.

L'analyseur ne saurait être tourné que de π, ce qui ne changerait rien non plus. Mais, si l'on met le polariseur P à 90° et non plus à 0°, on peut démontrer que l'on a maintenant

$$i_0 = (1-\alpha)\cos^2\pi\varphi',$$
$$i_e = \sin^2\pi\varphi'.$$

En reprenant sur ces formules le calcul ci-dessus, on trouve, pour les repères observés dans cette nouvelle position du polariseur,

$$\varphi' = k \pm \frac{1}{4} \mp \frac{\alpha}{4\pi}. \tag{2}$$

La moyenne des valeurs (1) et (2) fait disparaître l'erreur $\frac{\alpha}{4\pi}$. C'est là la méthode de correction cherchée :

On mesurera les déviations du repère, le polariseur étant à 0°, *puis à* 90°. *La moyenne des deux déviations répondra exactement au repère* $\varphi = k \pm \frac{1}{4}$.

Cette méthode m'a conduit à remplacer la lentille cylindrique primitivement employée comme lentille collectrice par une lentille sphérique qui condense également les deux images du polariseur dans les deux sens et permet ainsi d'éviter qu'elles empiètent l'une sur l'autre dans les deux positions du polariseur.

J'ai employé une lentille de $0^m,60$ de distance focale, située à une distance de la fente égale à $0^m,40$ environ.

De cette façon, le faisceau lumineux reste très condensé et l'on peut utiliser de petites surfaces réfringentes du goniomètre, ce qui présente d'importants avantages.

Ce changement dans la disposition expérimentale, intervenu dans le courant de mes recherches, m'a obligé à recommencer la détermination du zéro du polariseur. J'ai trouvé, pour les positions qui ne dévient pas le gal-

vanomètre (2 avril 1894) : 314°, 87 et 45°, 15. La position bissectrice est à la lecture 0°, 01, avec l'écart $\varepsilon = + 0°, 13$ (Cf. n° 14).

Malheureusement, notre méthode de correction, très bonne pour les corps uniréfringents, ne s'applique pas aux cristaux biréfringents. Il est impossible, dans ce cas, d'éviter l'erreur $\frac{\alpha}{4\pi}$. On sera réduit à la corriger par un calcul fondé sur ce que les erreurs $\pm \frac{\alpha}{4\pi}$ commises sur deux repères consécutifs sont égales et de signe contraire. Il importe d'observer que ces erreurs peuvent devenir notables d'après les nombres rapportés plus haut (n° 14). Cette erreur commise sur φ entraîne sur

$$\lambda = \frac{(n_e - n_0) e}{\varphi}.$$

une erreur qui augmente rapidement quand φ diminue. Il y a donc intérêt, à cet égard, à augmenter φ et, par suite, l'épaisseur de la lame de quartz.

19. *Influence d'une erreur de réglage de l'analyseur.* — L'analyseur a été réglé (n° 11) de façon que les deux images qu'il fournit tombent également sur la fente verticale de la pile. Ce réglage se fait assez exactement. On peut en évaluer l'incertitude à 0', 5. En d'autres termes, l'analyseur étant réglé, si l'on pointe, avec la fente de la pile, tantôt l'image inférieure, tantôt l'image supérieure, on ne trouve jamais une différence atteignant plus de 0', 5 sur ces deux pointés (¹). Quelle erreur en peut-il résulter sur la position du repère?

Soient a et b une frange noire du spectre supérieur et la frange brillante qui est à sa droite; a' et b' les franges

(¹) L'incertitude devient de une ou deux secondes si l'on utilise pour ce réglage les raies de Frauenhofer fournies par un réseau et observées avec l'oculaire que j'ai récemment acquis et qui va me servir dans mes recherches ultérieures.

correspondantes brillante et obscure du spectre inférieur; cc' la position du repère compris entre ces deux franges. Si l'analyseur est bien réglé, les lignes a et a', b et b', c et c' sont bien en ligne droite. Si l'on dérègle l'analyseur de façon à porter le spectre supérieur d'une demi-minute vers la droite, le spectre inférieur sera dévié d'une quantité égale vers la gauche. Par là, la quantité calorifique qui frappe c sera diminuée; mais la quantité calorifique qui frappe c' sera diminuée d'une quantité sensiblement égale. La seule différence proviendra de la variation de l'intensité de la lumière incidente pour $1'$ de déplacement dans le spectre. Cette erreur est certainement négligeable, d'après mon Mémoire sur la polarisation rotatoire du quartz ([1]), et d'après le § 3 du présent Chapitre; mais il faut renoncer à l'évaluer avec quelque précision, la courbe des intensités étant assez variable. Il nous suffit de savoir que le défaut de réglage ici étudié est sans influence sur les observations, ce dont on a pu s'assurer par une observation directe.

§ 3. — Dimensions des fentes.

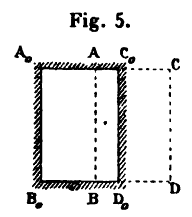
20. *Deux limites à l'ouverture des fentes.* — Si cette ouverture embrasse une trop grande étendue du spectre, l'observation n'est pas précise, répondant à des longueurs d'onde et à des déviations trop diverses. On voit, dans le spectre visible, les franges manquer de netteté. Si la fente est trop fine, les déviations faibles du galvanomètre offrent peu de précision. Quelle ouverture convient-il d'adopter? C'est ce que je vais chercher. Puis je calculerai l'erreur qui résulte de ce fait sur la détermination de l'indice de réfraction.

21. *Calcul de l'intensité manifestée par la pile.* —

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXVI, n° 17; mai 1892.

L'ouverture $A_0B_0C_0D_0$ de la pile (*fig.* 5) reçoit des chaleurs de diverses longueurs d'onde : d'abord la longueur d'onde qui fournit une image de la fente du colli-

Fig. 5.



mateur en $A_0B_0C_0D_0$ exactement. Une autre longueur d'onde fournit une image de la fente en ABCD; seule la portion ABC_0D_0 de cette image impressionne la pile. Soient

Δ la déviation de l'image $A_0B_0C_0D_0$;
$\Delta + x$ celle de ABCD; on aura $x = A_0A$;
$I = f(\Delta + x)$ l'intensité de l'image ABCD, abstraction faite du phénomène d'interférence de Fizeau et Foucault [1];
$p = A_0C_0 = AC$ l'ouverture commune des fentes de la pile et du collimateur.

La chaleur fournie par l'image ABCD est proportionnelle à $AC_0 \times I = (p - x)I$. Par le fait de l'interférence, cette intensité doit être multipliée par un facteur qui résulte des nos 11 et 16. Dans les formules (4) et (5) du no 16, nous devons faire $\theta = \theta' = \frac{\pi}{4}$. Elles deviennent

$$a_e^2 = P^2 \cos^2 \pi\varphi, \qquad a_0^2 = P^2 \sin^2 \pi\varphi.$$

Pour abréger, je désignerai $\pi\varphi$ par α. P^2 doit être remplacé par $(p - x)I$. D'après les repérages du no 11, l'in-

[1] Cette fonction $f(\Delta + x)$ dépend de la source lumineuse et de la loi d'absorption du système optique.

tensité a_e^2 frappant la demi-pile supérieure donnera un courant négatif i_e qui peut être mesuré par $-a_e^2$. L'intensité $+a_0^2$ mesure alors le courant positif i_0 qu'elle tend à déterminer par l'échauffement de la demi-pile inférieure. L'intensité résultante, manifestée par la pile totale, du fait de l'image ABCD, est proportionnelle à la somme algébrique de ces deux intensités

$$\begin{aligned} i_0 + i_e = a_0^2 - a_e^2 &= (p-x)\mathrm{I}(\sin^2\alpha - \cos^2\alpha) \\ &= (x-p)\mathrm{I}\cos 2\alpha. \end{aligned}$$

Je considère maintenant une suite d'images infiniment voisines de ABCD dans un intervalle $AA' = dx$. L'intensité reçue par la pile sera proportionnelle à dx. Si donc je désigne par I, non plus l'intensité fournie par l'image isolée ABCD, mais le quotient par dx de l'intensité totale fournie par l'ensemble des images infiniment voisines considérées, le courant produit par cet ensemble sur la pile différentielle sera

$$(x-p)\mathrm{I}\cos 2\alpha\, dx.$$

Le courant dû à toutes les images ABCD plus déviées que $A_0B_0C_0D_0$ sera l'intégrale

$$\int_0^p (x-p)\mathrm{I}\cos 2\alpha\, dx.$$

A cette intégrale il faut ajouter celle qui provient des images moins déviées que $A_0B_0C_0D_0$ de la quantité variable x. Pour évaluer cette nouvelle intégrale, je désigne par I_1 et α_1 les valeurs de I et α pour la déviation $\Delta - x$. La deuxième intégrale a alors pour valeur

$$\int_0^p (x-p)\mathrm{I}_1\cos 2\alpha_1\, dx.$$

L'observation détermine les positions de la pile pour lesquelles la somme des deux intégrales calculées est nulle,

c'est-à-dire les positions pour lesquelles on a

$$(1) \qquad 0 = \int_0^p (x-p)(\mathrm{I}\cos 2\alpha + \mathrm{I}_1 \cos 2\alpha_1)\, dx.$$

22. *Recherche de la largeur des fentes qui donne le maximum de sensibilité.* — Comme il s'agit ici, non pas d'un calcul exact, mais d'un calcul grossier destiné à faire connaître les bonnes conditions expérimentales, je supposerai que, dans la partie du spectre embrassée par la pile, I est constant et la variation de l'angle de phase α proportionnelle à x. On a alors

$$\mathrm{I}_1 = \mathrm{I} = \text{const.}, \qquad \alpha = \alpha_0 + ax, \qquad \alpha_1 = \alpha_0 - ax,$$

et la formule (1) devient

$$0 = \mathrm{I}\int_0^p (x-p)[\cos 2(\alpha_0 + ax) + \cos 2(\alpha_0 - ax)]\, dx$$
$$= 2\mathrm{I}\cos 2\alpha_0 \int_0^p (x-p)\cos 2ax\, dx.$$

Les positions observées des repères répondent donc à $\cos 2\alpha_0 = 0$; c'est-à-dire que, *moyennant les hypothèses faites,* la largeur des fentes n'influe pas sur la position des repères. La précision avec laquelle sont définis ces points est mesurée par le facteur

$$2\mathrm{I}\int_0^p (x-p)\cos 2ax\, dx.$$

Sur le facteur I, on n'a d'autre action que de choisir une source intense et un système thermoscopique sensible. L'autre facteur

$$\mathrm{J} = \int_0^p (x-p)\cos 2ax\, dx$$

dépend de la largeur des fentes. J'évalue les deux termes

de l'intégrale J. Le deuxième terme est immédiatement intégrable; sa valeur est

$$J_2 = -\int_0^p p \cos 2ax\, dx = \frac{-p}{2a} \sin 2ap.$$

Pour le premier terme, j'intègre par parties : il vient

$$J_1 = \int_0^p x \cos 2ax\, dx = \frac{1}{2a} p \sin 2ap - \frac{1}{4a^2}(1 - \cos 2ap).$$

L'intégrale J a donc pour valeur

$$J = J_1 + J_2 = \frac{-1}{4a^2}(1 - \cos 2ap).$$

Son maximum en valeur absolue a lieu pour $\cos 2ap = -1$, c'est-à-dire $2ap = \pi$. Ainsi, la fente la plus favorable à la sensibilité est celle qui correspond à une variation égale à π de l'angle $2\alpha = 2\pi\varphi$. La variation correspondante de la phase φ est $\frac{1}{2}$. Autrement dit :

La fente la plus favorable à la sensibilité est celle qui embrasse la distance de deux repères consécutifs du spectre cannelé (¹).

On se rend compte de ce résultat en représentant par une sinusoïde $y = I \cos 2ax$ la courbe des intensités résultantes dans le double spectre cannelé. Si la fente embrasse un quart de période de part et d'autre du point d'inflexion qui sert de repère, le galvanomètre restera au zéro. Le moindre déplacement de la pile vers la droite donnera, par exemple, un courant positif; le même déplacement vers la gauche donnera un courant négatif de même intensité. Ce courant est proportionnel à l'ordon-

(¹) En réalité, cette distance, variant un peu le long du spectre, il conviendra de prendre la plus courte de ces distances. On peut aussi changer la largeur des fentes en passant d'une radiation à une autre, mais, pour bien des raisons, ce changement est à éviter.

née terminale correspondante aux bords de la pile; il est bien maximum quand la pile embrasse une demi-période.

23. *Erreur qu'entraîne la largeur des fentes sur la position des repères.* — Nous devons maintenant tenir compte des deux inégalités négligées au numéro précédent, savoir : la variation de l'intensité I le long du spectre, puis la déformation de la sinusoïde dans le sens horizontal, due à la loi de dispersion quelconque du prisme. Pour cela, afin de pouvoir effectuer les intégrations de la formule (1) du n° 21, nous remplacerons les fonctions I et α de x par les premiers termes de leurs développements en série. Soit, en désignant par A et par β l'ensemble des deux premiers termes pairs de ces développements,

$$(2)\qquad \begin{cases} \mathrm{I} = \mathrm{A} + \mathrm{B}x, & \alpha = \beta + ax, \\ \mathrm{I}_1 = \mathrm{A} - \mathrm{B}x. & \alpha_1 = \beta - ax. \end{cases}$$

La formule (1) devient alors

$$\begin{aligned} 0 &= \int_0^p \mathrm{A}(x-p)(\cos 2\alpha + \cos 2\alpha_1)\,dx \\ &\quad + \int_0^p \mathrm{B}x(x-p)(\cos 2\alpha - \cos 2\alpha_1)\,dx \\ &= \int_0^p 2\mathrm{A}(x-p)\cos 2\beta \cos 2ax\,dx \\ &\quad - \int_0^p 2\mathrm{B}x(x-p)\sin 2\beta \sin 2ax\,dx. \end{aligned}$$

Je dois remplacer, dans cette formule, β par $\alpha_0 + bx^2$, somme des deux premiers termes pairs du développement de α. La formule obtenue par cette substitution définit $2\alpha_0$. On trouvera pour $2\alpha_0$ une valeur voisine de celle qui répond au repère théorique $2k\pi \pm \frac{\pi}{2}$. Je pose donc

$$2\alpha_0 = 2k\pi \pm \frac{\pi}{2} + 2\varepsilon,$$

et, par suite,

$$(3)\qquad 2\beta = 2k\pi \pm \frac{\pi}{2} + 2\varepsilon + 2bx^2.$$

En portant cette valeur dans les intégrales précédentes, on obtient, pour déterminer l'erreur ε, l'équation

$$\begin{aligned} 0 = &\mp \int_0^p A(x-p)\sin(2\varepsilon + 2bx^2)\cos 2ax\,dx \\ &\mp \int_0^p Bx(x-p)\cos(2\varepsilon + 2bx^2)\sin 2ax\,dx. \end{aligned}$$

Le double signe devient inutile : *l'erreur ε est donnée par la même formule, quelle que soit la parité du repère observé.*

On verra plus loin (n° 36) que l'arc $2\varepsilon + 2bx^2$ demeure petit ([1]). Pour calculer commodément la valeur principale de ε, je remplace, dans les intégrales du second membre, le cosinus et le sinus de ce petit arc respectivement par 1 et par $2\varepsilon + 2bx^2$. Enfin, A pourra être regardé comme une constante. Il vient ainsi

$$\begin{aligned} 0 = 2A\varepsilon \int_0^p (x-p)\cos 2ax\,dx + 2Ab \int_0^p x^2(x-p)\cos 2ax\,dx \\ + B\int_0^p x(x-p)\sin 2ax\,dx. \end{aligned}$$

Cette équation s'écrit

$$(4)\qquad 0 = 2A\varepsilon(J_1 - pJ_0) + 2Ab(J_3 - pJ_2) + B(K_2 - pK_1),$$

([1]) Dans l'application que nous avons faite à la fluorine, il est de 1° à 2°.

en posant

$$(5)\quad \begin{cases} J_0 = \int_0^p \cos 2ax\,dx, & J_1 = \int_0^p x\cos 2ax\,dx, \\ J_2 = \int_0^p x^2\cos 2ax\,dx, & J_3 = \int_0^p x^3\cos 2ax\,dx, \\ K_1 = \int_0^p x\sin 2ax\,dx, & K_2 = \int_0^p x^2\sin 2ax\,dx. \end{cases}$$

Pour évaluer commodément ces intégrales J et K, je pose

$$(6)\qquad 2ax = u, \qquad 2ap = \gamma;$$

il vient

$$J_n = \int_0^\gamma \left(\frac{u}{2a}\right)^n \cos u \frac{du}{2a} = \frac{1}{(2a)^{n+1}} \int_0^\gamma u^n \cos u\,du.$$

Je désigne la dernière intégrale par j_n et j'opère de même pour K_p. J'aurai

$$(7)\quad \begin{cases} J_n = \dfrac{j_n}{(2a)^{n+1}} & \text{avec} \quad j_n = \int_0^\gamma u^n \cos u\,du, \\ K_p = \dfrac{k_p}{(2a)^{p+1}} & \text{»} \quad k_p = \int_0^\gamma u^p \sin u\,du. \end{cases}$$

Pour calculer j_n, j'ai la formule d'intégration par parties

$$\int_0^\gamma u^n \cos u\,du = \gamma^n \sin\gamma - n \int_0^\gamma u^{n-1} \sin u\,du.$$

Si l'on tient compte des notations (7) et si l'on opère de même sur k_p, il vient

$$(8)\quad \begin{cases} j_n = \gamma^n \sin\gamma - nk_{n-1}, \\ k_p = -\gamma^p \cos\gamma + pj_{p-1}, \end{cases} \qquad (n, p \neq 0).$$

D'ailleurs, pour $n = 0$ et $p = 0$, on a

$$j_0 = \sin\gamma, \qquad k_0 = -\cos\gamma + 1.$$

Des formules (7), (8), (9) on tire les valeurs des j et des k, puis celles des J et des K, savoir :

$$J_0 = \frac{1}{2a}\sin\gamma,$$

$$K_0 = \frac{1}{2a}(-\cos\gamma + 1),$$

$$J_1 = \frac{1}{(2a)^2}(\gamma\sin\gamma + \cos\gamma - 1),$$

$$K_1 = \frac{1}{(2a)^2}(-\gamma\cos\gamma + \sin\gamma),$$

$$J_2 = \frac{1}{(2a)^3}(\gamma^2\sin\gamma + 2\gamma\cos\gamma - 2\sin\gamma),$$

$$K_2 = \frac{1}{(2a)^3}(-\gamma^2\cos\gamma + 2\gamma\sin\gamma + 2\cos\gamma - 2),$$

$$J_3 = \frac{1}{(2a)^4}(\gamma^3\sin\gamma + 3\gamma^2\cos\gamma - 6\gamma\sin\gamma - 6\cos\gamma + 6).$$

Je substitue ces valeurs dans l'équation (4) après y avoir remplacé p par $\frac{\gamma}{2a}$.

Il vient

$$0 = \frac{2A\varepsilon}{(2a)^2}(\cos\gamma - 1) + \frac{2Ab}{(2a)^4}(\gamma^2\cos\gamma - 4\gamma\sin\gamma - 6\cos\gamma + 6 + \frac{B}{(2a)^2}(\gamma\sin\gamma + 2\cos\gamma - 2).$$

De cette équation on tire pour l'inconnue ε

$$(10)\quad \begin{cases} \varepsilon = \dfrac{B}{2A}\dfrac{1}{2a}\dfrac{\gamma\sin\gamma + 2\cos\gamma - 2}{1 - \cos\gamma} \\ \quad + \dfrac{b}{(2a)^2}\dfrac{\gamma^2\cos\gamma - 4\gamma\sin\gamma - 6\cos\gamma + 6}{1 - \cos\gamma}. \end{cases}$$

Telle est la formule cherchée.

23 *bis*. *Application de la formule* (10). — Pour l'application que nous en faisons dans ce Mémoire à la fluorine, on voit que le second terme en b est négligeable, la courbe $\pi\varphi$ = fonct. (Δ) (courbe 4, n° 34) étant sensiblement rectiligne dans l'intervalle embrassé par la pile. Je

néglige donc ce terme, puis je simplifie le premier ainsi

$$\varepsilon = \frac{Bp}{A}\frac{1}{2ap}\left(-1+\frac{\gamma}{2}\cot\frac{\gamma}{2}\right);$$

enfin je remplace γ par sa valeur $2ap$, il vient

$$(1) \qquad \varepsilon = \frac{Bp}{A}\,\frac{\cot ap - \frac{1}{ap}}{2}.$$

L'arc ε donné par cette formule est mesuré en parties du rayon. La déviation observée Δ_0 correspond au point dont l'angle de phase est, non pas $\pi\varphi = k\pi \pm \frac{\pi}{4}$, mais $\pi\varphi = k\pi \pm \frac{\pi}{4} + \varepsilon$. Quelle correction doit-on porter à la déviation observée Δ_0 pour avoir la déviation Δ qui répond au repère théorique $k\pi \pm \frac{\pi}{4}$? Soit l l'accroissement de la déviation Δ quand l'angle de phase $\pi\varphi$ augmente de ε, d l'accroissement de Δ quand on passe d'un repère au suivant, c'est-à-dire quand l'angle de phase $\pi\varphi$ augmente de $\frac{\pi}{2}$. On aura la proportion

$$(2) \qquad \frac{l}{d} = \frac{\varepsilon}{\left(\frac{\pi}{2}\right)}, \qquad \text{d'où} \qquad l = \frac{2\varepsilon}{\pi}d.$$

La déviation observée Δ_0 est égale à $\Delta + l$. On a donc

$$(3) \qquad \Delta = \Delta_0 - l.$$

En résumé, les formules (1), (2), (3) donnent, pour la correction simplifiée à porter à la déviation observée Δ_0, dans le cas qui nous occupe,

$$-l = -\frac{2\varepsilon}{\pi}d = +\frac{1}{\pi}\frac{Bp}{A}\left(\frac{1}{ap} - \cot ap\right)d.$$

Telle est la formule que nous appliquerons. La mise

en nombre présentant quelques difficultés que je n'avais pas prévues quand j'ai fait les expériences, je renvoie pour cela aux nos 34, 35 et 36.

24. *Déformation de l'image spectrale de la fente.* — Si l'on regarde avec soin l'image spectrale de la fente collimatrice éclairée par une flamme monochromatique, on s'aperçoit que cette image, au lieu d'avoir la forme rectiligne AOB (*fig.* 7, n° 25) est un arc de courbe A_1OB_1 symétrique par rapport à l'horizontale OF menée par son milieu. A cause de la petitesse de l'arc, sa forme sera suffisamment connue quand on donnera sa courbure au point O. Or, celle-ci est déterminée par la valeur principale de la flèche $OF = f$ en fonction de la demi-corde $FA_1 = h$. Cherchons cette valeur principale, en nous rappelant que f est du second ordre par rapport à la quantité petite h. Pour cela, je considère le centre de la fente collimatrice; il est réglé de façon que la droite qui joint ce point à l'axe optique de l'objectif est perpendiculaire à l'axe vertical du goniomètre. La marche du rayon lumineux issu de ce point se fait dans un plan horizontal. Dans ce plan, je figure (*fig.* 6) la trace $\varphi\alpha\varphi'$ de l'angle réfringent que j'inscris dans un cercle C de rayon 1. Puis je considère la sphère qui a pour équateur ce cercle C. C'est sur cette sphère que je vais repérer toutes les directions. Soient

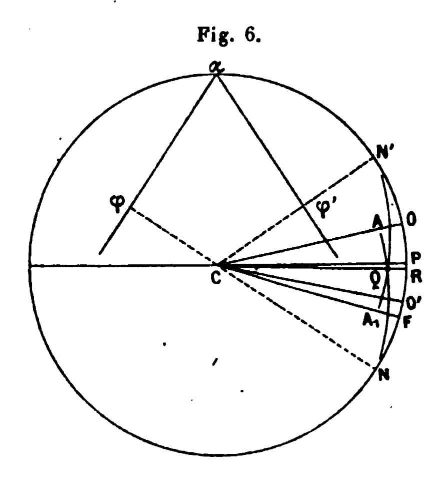
N et N' les pôles des faces φ et φ' du prisme; on a $NN' = \alpha$;
CO la direction du rayon incident entrant par la face φ au minimum de déviation;
CP le rayon réfracté normalement à la bissectrice de l'angle α;
CO' la direction du rayon émergent;
i, i' les angles d'incidence et d'émergence;
r, r' les angles du rayon réfracté à l'intérieur du cristal avec les normales aux faces.

On aura, pour le rayon issu du centre de la fente,

$$r' = r = \text{N}'\text{P} = \text{PN}, \qquad i' = i = \text{N}'\text{O}' = \text{NO}.$$

Puisque O est la représentation sur la sphère du centre de la fente collimatrice, la représentation A de l'extrémité de la fente s'obtient en portant sur le grand cercle OC un arc OA $= h$ qui a pour mesure la valeur angulaire

Fig. 6.



de la demi-hauteur de la fente vue du centre optique de l'objectif collimateur. Le cercle NA définit alors le plan d'incidence et le rayon réfracté est représenté par un certain point Q de ce cercle. N'Q est le plan d'incidence du rayon réfracté Q sur la seconde face φ'. Le rayon émergent est représenté par un certain point A_1 de ce cercle N'Q. Si je mène le méridien CA_1, le point F où il coupe l'équateur est la représentation sphérique du rayon qui va du centre optique de l'objectif à la projection horizontale du point A_1; O'F mesure alors la valeur angulaire de la flèche f dont nous cherchons la valeur principale.

Les angles $\widehat{\text{N}}$ et $\widehat{\text{N}'}$ sont des quantités petites du premier ordre; NA ne diffère alors de NO que d'une quantité du

second ordre et, au même ordre près, NQ peut être confondu avec NP. Il en résulte que les angles $\widehat{N}$ et $\widehat{N'}$ ont la même valeur principale; celle-ci se calcule dans le triangle NAO rectangle en O, lequel donne

$$\sin AO = \sin NA \sin \widehat{N},$$

d'où l'on tire, pour les valeurs principales,

$$(1) \qquad \widehat{N'} = \widehat{N} = \frac{h}{\sin i}.$$

Le même triangle donne

$$\cos NA = \cos NO \cos AO,$$

d'où l'on tire, en remplaçant AO par h, NO par i et NA par $i + \delta i$,

$$(2) \qquad \delta i = \frac{h^2}{2} \cot i.$$

A cet accroissement de l'angle d'incidence répond un accroissement δr de l'angle de réfraction qui s'obtient en différentiant la formule

$$\sin i = n \sin r.$$

Il vient ainsi

$$(3) \qquad \delta r = \frac{\cos i}{n \cos r} \delta i = \cot i \operatorname{tang} r \, \delta i.$$

Cherchons quel accroissement prend l'angle r'. La nouvelle valeur de cet angle est N′Q. Sa valeur est donnée par le triangle N′QN :

$$\cos N'Q = \cos NQ \cos NN' + \sin NQ \sin NN' \cos N.$$

Je remplace, dans cette formule, N′Q, NQ et NN′ respectivement par les valeurs $r' + \delta r'$, $r + \delta r$ et α, puis je fais $r' = r = \frac{\alpha}{2}$. Enfin je limite l'approximation au

second ordre. Il vient, toutes réductions faites,

$$\delta r' = -\delta r + \frac{N^2}{2}\sin 2r,$$

ou, en tenant compte des formules (1) et (3),

$$(4) \qquad \delta r' = \frac{h^2 \sin 2r}{2\sin^2 i} - \cot i \tang r\, \delta i.$$

A cet accroissement $\delta r'$ correspond pour i', d'après la formule (3), l'accroissement

$$\delta i' = \tang i \cot r\, \delta r',$$

ou, en tenant compte de la formule (4),

$$\delta i' = \frac{h^2 \cos^2 r}{\sin i \cos i} - \delta i,$$

ou enfin, en remplaçant δi par sa valeur (2),

$$(5) \qquad \delta i' = \frac{h^2 \cos^2 r}{\sin i \cos i} - \frac{h^2}{2}\cot i.$$

On a alors, pour l'angle d'émergence, la valeur $N'A_1 = i' + \delta i'$. De cette valeur de $N'A_1$ on déduit $N'F$ au moyen du triangle $N'A_1F$, rectangle en F, lequel donne

$$\cos N'A_1 = \cos N'F \cos FA_1.$$

Dans cette formule je remplace $N'A_1$ par sa valeur $i + \delta i'$; FA_1 a pour valeur principale $OA = h$. Enfin j'ai $N'F = N'O' + O'F = i + f$. La formule précédente donne alors, en limitant l'approximation au second ordre,

$$\cos i - \delta i' \sin i = \cos i - f \sin i - \frac{h^2}{2}\cos i,$$

d'où l'on tire

$$f = \delta i' - \frac{h^2}{2}\cot i,$$

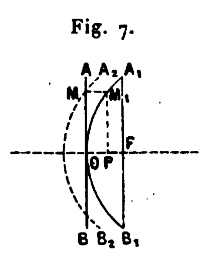
ou, en tenant compte de la formule (5),

$$f = h^2\left(\frac{\cos^2 r}{\sin i \cos i} - \cot i\right). \tag{6}$$

Telle est la formule cherchée qui définit la forme de l'image spectrale en fonction des angles d'incidence et de réfraction, au minimum de déviation.

25. *Influence de la déformation de l'image spectrale sur la mesure de l'indice de réfraction.* — Soit Δ_0 la déviation observée et soit, à cette déviation, AOB la position de la pile (*fig.* 7) de hauteur $AB = 2h$. L'image de la

Fig. 7.



fente collimatrice, pour une lumière monochromatique dont la déviation est Δ_0, a une forme courbe telle que A_1OB_1. Au point M d'ordonnée $OM = y$, la pile est frappée, non par le point M_1 correspondant de la courbe A_1OB_1, mais par celui d'une courbe A_2OB_2 moins déviée que A_1OB_1 de la quantité $MM_1 = OP = x$. L'élément dy de la pile au point M est donc frappé par la portion dy de cette image A_2OB_2 dont la déviation est $\Delta - x$. La déviation moyenne des images qui frappent la pile est alors, non pas Δ_0, mais

$$\Delta = \frac{1}{h}\int_0^h (\Delta_0 - x)\,dy = \Delta_0 - \frac{1}{h}\int_0^h x\,dy.$$

Pour évaluer cette intégrale, il faut calculer x en fonc-

tion de y. Or, si R est le rayon de courbure de la courbe A_1OB_1, on a

$$x = \frac{y^2}{2R}.$$

En portant cette valeur de x dans l'expression de Δ, on obtient

$$\Delta = \Delta_0 - \frac{1}{h}\int_0^h \frac{y^2}{2R}\,dy = \Delta_0 - \frac{h^2}{6R}.$$

Cette expression se simplifie en remarquant que $\frac{h^2}{2R}$ est la flèche $OF = f$ de l'arc A_1OB_1. Il vient ainsi

$$(7) \qquad \Delta = \Delta_0 - \frac{f}{3}.$$

Ainsi :

La déviation observée Δ_0 doit recevoir une correction négative égale au tiers de la flèche de l'image observée.

26. *Application numérique des résultats précédents.* — Nous avons vu (n° 8) que l'analyseur a été calculé pour une fente de $1^{cm},5$ de hauteur. A cause du chromatisme de l'image extraordinaire de l'analyseur, on est conduit à donner aux deux images une distance appréciable, ce qui oblige à diminuer la hauteur de la fente collimatrice. En adoptant la hauteur $1^{cm},4$, on aura (n° 8) $h = \frac{0^{cm},7}{29^{cm}} = 0,024$. D'autre part, dans mes observations sur la fluorine, le demi-angle du prisme est $\frac{A}{2} = 34^\circ,5$ (n° 28) et l'on a, pour la demi-déviation de la raie D voisine du repère 23, $\frac{\Delta}{2} = 19^\circ,7$. Avec ces nombres, on trouve

$$\frac{\cos^2 r}{\sin i \cos i} - \cot i = 0,71, \qquad h^2 = 0,00058, \qquad \frac{f}{3} = 0',47.$$

La déviation observée pour le repère 23 (n° 33, Table V) doit donc subir la correction $-\frac{f}{3} = -0',47$. Celle-ci

équivaut à 7 unités du cinquième chiffre décimal de l'indice.

27. *Influence de la hauteur de la fente collimatrice sur le phénomène d'interférence de Fizeau et Foucault.* — La formule (1) (nº 16)

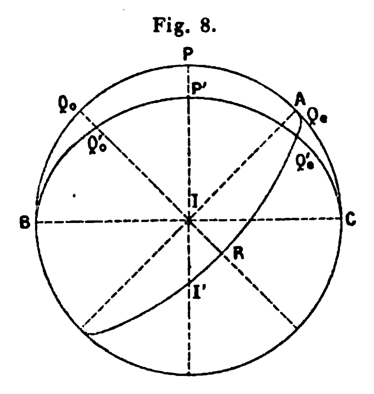
$$\lambda = \frac{(n_e - n_0)e}{\varphi}, \tag{1}$$

qui sert à calculer les longueurs d'onde, suppose que le rayon lumineux tombe normalement à la lame de quartz. Cette condition, réalisée pour le rayon issu du centre de la fente collimatrice, ne l'est plus pour les autres points. Pour le rayon issu du point de la fente dont la hauteur angulaire est y, l'épaisseur de quartz traversée par le rayon est, non plus e, mais

$$e' = e \operatorname{séc} y \doteq e\left(1 + \frac{y^2}{2}\right). \tag{2}$$

D'autre part, la vibration extraordinaire n'est plus orientée suivant l'axe du quartz, mais fait avec l'axe un angle que nous allons calculer au moyen d'une représen-

Fig. 8.



tation sphérique des diverses directions. Soit, sur une sphère de rayon 1 (*fig.* 8), I le pôle du plan de la lame

de quartz pris pour équateur. Dans ce plan, A et P représentent la direction de l'axe cristallographique et la vibration du polariseur pour le rayon central. P se décompose en deux : Q_e suivant A et Q_0 à 90° de A; considérons maintenant le rayon dont la hauteur angulaire est y : il est représenté par le point I', extrémité de l'arc $II' = y$, compté sur le méridien PI. La vibration du rayon I' est représentée en P', extrémité de l'arc $PP' = II' = y$. La vibration P' se décompose en deux : la vibration ordinaire est représentée par le pôle Q'_0 du cercle AI'. Ce point est donc à l'intersection des cercles IQ_0 et BP'C qui ont pour pôles A et I'. La vibration extraordinaire est représentée par le point Q'_e, intersection des cercles I'A et $BQ'_0P'C$. Nous cherchons actuellement à calculer l'arc AQ'_e en fonction de $II' = y$. Pour cela, je prolonge le méridien Q_0I jusqu'à son intersection R avec AI'. On a $AQ'_e = RI'$ comme compléments de l'arc RQ'_e, et dans le triangle II'R, rectangle en R,

$$\sin I'R = \sin II' \sin I.$$

Dans cette formule, je remplace I par sa valeur $\frac{\pi}{4}$, II' par y et je désigne l'inconnue $I'R = AQ'_e$ par η. Il vient, pour la valeur principale de η,

$$(3) \qquad \eta = \frac{y}{\sqrt{2}}.$$

De cette valeur de η, on déduit la valeur de l'indice n, au moyen de la formule

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1}{n_e^2}\cos^2\eta + \frac{1}{n_0^2}\sin^2\eta$$

ou, en remplaçant $\cos\eta$ par $1 - \frac{\eta^2}{2}$ et $\sin\eta$ par η,

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1}{n_e^2} - \eta^2\left(\frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_0^2}\right),$$

d'où l'on déduit, en bornant toujours l'approximation au second ordre de la quantité petite η,

$$n = n_e\left(1 - \frac{\eta^2}{2}\,\frac{n_e^2 - n_0^2}{n_0^2}\right).$$

Pour simplifier cette formule, je remplace $n_e^2 - n_0^2$ par $(n_e - n_0)(n_e + n_0)$, puis $n_e + n_0$ par $2n_0 + (n_e - n_0)$; la formule s'écrit alors

$$n = n_e\left[1 - \frac{\eta^2}{2}\,\frac{n_e - n_0}{n_0}\left(2 + \frac{n_e - n_0}{n_0}\right)\right].$$

Or, dans le quartz, $\frac{n_e - n_0}{n_0}$ a pour valeur 0,006. En négligeant cette quantité devant 2, il vient en définitive

$$n = n_e\left(1 - \eta^2\frac{n_e - n_0}{n_0}\right)$$

et, par suite,

$$n - n_0 = n_e - n_0 - \eta^2 n_e\frac{n_e - n_0}{n_0} = (n_e - n_0)\left(1 - \eta^2\frac{n_e}{n_0}\right),$$

ou enfin, en remplaçant η par sa valeur (3),

$$(4) \qquad n - n_0 = (n_e - n_0)\left(1 - \frac{y^2}{2}\,\frac{n_e}{n_0}\right).$$

Je porte les valeurs (2) et (4) dans la formule qui doit remplacer la formule (1), savoir

$$\lambda = \frac{(n - n_0)\,e'}{\varphi}.$$

Il vient, en limitant l'approximation au second ordre,

$$\lambda = \frac{(n_e - n_0)\,e}{\varphi}\left(1 + \frac{y^2}{2} - \frac{y^2}{2}\,\frac{n_e}{n_0}\right).$$

Les choses se passent donc comme si l'épaisseur e devait être diminuée d'une fraction de sa valeur égale à

$$\frac{y^2}{2}\left(\frac{n_e}{n_0} - 1\right) = \frac{y^2}{2}\,\frac{n_e - n_0}{n_0}.$$

La valeur moyenne de cette quantité pour la fente de hauteur $2h$ se calcule comme au n° 25. C'est

$$\frac{h^2}{6}\,\frac{n_e - n_0}{n_0}.$$

Or on a, comme je viens de dire, $\frac{n_e - n_0}{n_0} = 0,006$. D'autre part, $\frac{h^2}{6} = 0,0001$ (n° 26). Donc

$$\frac{h^2}{6} \times \frac{n_e - n_0}{n_0} = 0,0000006.$$

Telle est la fraction d'épaisseur dont il faudrait diminuer la lame de quartz pour corriger λ de l'influence de la hauteur de la fente collimatrice sur le phénomène d'interférence. Cette fraction est tout à fait négligeable par rapport aux erreurs d'observation, qui ne fournissent l'épaisseur e qu'avec trois chiffres exacts ($e = 369^{\mu}$; Mouton, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. XVIII).

La hauteur de la fente n'influe pas seulement sur la différence de phase des deux vibrations transmises, comme nous venons de le voir, mais aussi sur le rapport de leurs amplitudes. Celles-ci sont en effet mesurées par les cosinus des arcs $P'Q'_e$ et $P'Q'_0$. Pour calculer facilement ces arcs, je remarque que $P'Q'_e$ et BQ'_0 sont égaux comme complémentaires d'un même arc $P'Q'_0$. Tout revient alors à calculer l'arc BQ'_0. Or dans le triangle $BQ_0Q'_0$, rectangle en Q_0, on a

$$\cos\hat{B} = \cot BQ'_0 \operatorname{tang} BQ_0.$$

Dans cette formule, on doit faire

$$BQ_0 = \frac{\pi}{4}, \quad \hat{B} = y;$$

je pose

$$BQ'_0 = \frac{\pi}{4} + \varepsilon.$$

Il vient

$$\cos y \operatorname{tang}\left(\frac{\pi}{4}+\varepsilon\right)=1$$

et, en limitant l'approximation au second ordre,

$$\varepsilon=\frac{y^2}{4}.$$

Ainsi l'on a

$$P'Q'_e=\frac{\pi}{4}+\frac{y^2}{4},$$

$$P'Q'_0=\frac{\pi}{4}-\frac{y^2}{4},$$

$$P'Q'_e-P'Q'_0=\frac{y^2}{2}.$$

Le maximum de cette différence est

$$\frac{h^2}{2}=0,0003.$$

Si l'on se reporte aux formules du n° 16, on voit encore que cet écart n'a pas d'influence sensible sur la mesure de l'indice.

CHAPITRE III.

APPLICATION A LA FLUORINE.

§ 1. — Mesures optiques.

28. *Prisme.* — Le prisme employé fait partie d'un actinomètre fourni à Desains par la maison Dubosq. Les faces offrent $2^{cm},4$ de large sur 3^{cm} de haut. La mesure de l'angle a été faite le 14 septembre 1892 avec le goniomètre calorifique lui-même employé comme goniomètre ordinaire. On a employé les deux méthodes classiques : dans la première, on mesure l'angle des positions des images du collimateur fournies par les deux faces du prisme. La moitié de cet angle est l'angle du prisme. La

deuxième méthode consiste à pointer la lunette par autocollimation successivement sur les deux faces du prisme. L'angle des deux positions de la lunette est le supplément de l'angle du prisme. Pour ces mesures, on a lu les deux verniers. On a trouvé [1]

1re méthode.........	68°, 56′, 18	(deux mesures),
2e méthode.........	68°, 56, 30	(cinq mesures).

Nous adopterons la moyenne de ces résultats :

$$\hat{A} = 68°, 56', 24 \pm 0', 1.$$

29. *Oculaire micrométrique.* — Pour observer les raies de Frauenhofer, il importait d'avoir un bon oculaire. Celui que je possède depuis peu a été habilement construit, sur mes indications, par M. Gautier, constructeur de l'Observatoire de Paris. Il présente un fil d'araignée vertical fixe et une pointe de verre verticale occupant la moitié du champ de l'oculaire. La pointe peut être déplacée horizontalement au moyen d'une vis micrométrique munie d'un tambour divisé en 60 parties. Dans le plan focal est aussi un peigne servant de repère et dont les dents ont pour distance la valeur d'un tour de vis. La valeur angulaire de ce tour a été mesurée au moyen du cercle du goniomètre (5 mai 1894) de la façon que voici :

On place la pointe de verre à une position déterminée de l'oculaire et l'on fait mouvoir l'alidade du goniomètre de façon à amener la pointe sur l'image de la fente colli-

---

[1] Comme je l'ai dit plus haut, quoique le vernier du cercle donne comme division extrême la demi-minute, on peut évaluer avec assez de sûreté les 0′, 2. L'erreur commise sur cette évaluation est d'environ 0′, 1. Les valeurs trouvées ici n'ont à subir aucune correction, car j'ai éliminé les erreurs systématiques par les méthodes indiquées dans ma Thèse (*Ann. de l'École Normale*, Supplément pour 1890).

matrice. On déplace ensuite la pointe par un tour du tambour, et l'on fait mouvoir l'alidade de façon à ramener la pointe de verre sur l'image de la fente collimatrice. L'angle dont a tourné l'alidade est lu sur le cercle. Il mesure la valeur angulaire du tour de la vis micrométrique. Les pointés très concordants faits sur les 30 crans du champ de l'oculaire ont donné pour mesure du tour de vis 2′ très exactement, les distances au centre de l'oculaire des quinzièmes crans à droite et à gauche ayant été trouvés respectivement de 30′,0 et 30′,2. La valeur du tour de vis étant de 2′, celle d'une division du tambour est de 2″. On évalue à l'estime le dixième de la division du tambour; mais cette lecture dépasse la précision des pointés.

Les avantages de l'oculaire que je viens de décrire sont les suivants : la pointe de verre, imaginée par Thollon, présente une supériorité sur le fil d'araignée; tandis que celui-ci, cachant la raie spectrale visée, nuit à la précision des pointés, la pointe laisse la raie visible sur la moitié du champ et permet un pointé plus précis. Enfin, la vis micrométrique, permettant les mesures différentielles, est très favorable à l'étude de la dispersion, comme l'a remarqué M. Dufet.

30. *Déviations des raies visibles* (15 mai 1894). — J'ai mesuré avec soin la déviation de la raie D : trois pointés, à droite et à gauche, ont été faits avec lecture des deux verniers, dans les deux positions du prisme au minimum de déviation. L'angle des deux positions de la lunette mesure le double de la déviation Δ. J'ai trouvé ainsi

$$\Delta_D = 39°, 32'.88 \pm 0',1 \qquad (\theta = 17°).$$

J'ai ensuite mesuré les distances des raies consécutives au moyen de l'oculaire micrométrique. J'ai trouvé les résultats inscrits dans la Table suivante :

TABLE I.

Température moyenne, 17° environ.

A*a*	3′,43″,0	± 6″
*a*B	2,53,2	± 3
BC	3,21,0	»
CD	8,55,0	»
DE	11,23,6	»
EF	9,57,0	»
FG	18,33,8	»
GH	15,35,0	± 9

La mesure de chaque couple a été faite en amenant les deux raies à égale distance à peu près du fil fixe central. Pour une pareille mesure, on a fait dix pointés sur chaque raie. Ces pointés, qui concordaient généralement à une division du tambour environ, ont donné des résultats moins satisfaisants pour les raies A et H, à cause de la difficulté qu'on éprouvait à les voir. La raie A, quoique regardée avec un verre bleu de cobalt, était peu visible, à cause de la lumière diffuse qu'admet mon goniomètre dont toutes les pièces sont séparées (sans être réunies par des tubes de lunettes). Quant à la raie H, elle m'échappait à peu près complètement, et j'ai dû prier M. Dongier, préparateur au laboratoire, de mesurer la distance GH, son œil percevant mieux que le mien cette région du spectre.

Les mesures ci-dessus n'ont à subir aucune correction, car j'ai éliminé les erreurs systématiques par les méthodes indiquées dans ma thèse.

Voici, comme exemple, les résultats de la mesure de la distance BC (¹) :

(¹) La lettre *c* désigne les crans du peigne, et la lettre *d* les divisions du tambour.

	C.		B.	
	c	d	c	d
	$\bar{1}$	5,0	+ 0	48,0
		7,2		48,6
		7,7		47,0
		7,3		47,8
		6,9		47,4
		7,5		48,3
		6,4		48,3
		6,9		46,3
		6,8		46,7
		6,9		46,0
Moyennes...		6,9	+ 0	47,4
			$\bar{1}$	6,9
			BC = 1	40,5 = 3′,21″,0

31. *Calcul des indices dans le spectre visible.* — En adoptant pour l'angle réfringent la valeur $A = 68° 56', 24$ (n° 28), j'ai dressé la Table suivante donnant les indices n en fonction des déviations Δ :

TABLE II.

$$n = \frac{\sin \frac{A + \Delta}{2}}{\sin \frac{A}{2}}, \qquad A = 68°, 56', 24.$$

Δ.	n.	Différences.
38°.20′	1,422 833	1523
38.30	1,424 356	1519
38.40	1,425 875	1516
38.50	1,427 391	1513
39. 0	1,428 904	1510
39.10	1,430 414	1507
39.20	1,431 921	1504
39.30	1,433 425	1501
39.40	1,434 926	1498
39.50	1,436 424	1495
40. 0	1,437 919	1492
40.10	1,439 411	1489
40.20	1,440 900	1486
40.30	1,442 386	

Si l'évaluation de l'angle A est augmentée de 0',1, les indices n sont diminués de 15 unités du 6[e] chiffre décimal.

A l'aide de la Table II, on obtient d'abord pour la raie D ($\Delta_D = 39°32',88$, n° 30)

$$n_D = 1,433\,858 \pm 21.$$

L'indécision ± 21 sur cet indice est calculée ainsi : l'indécision de 0',1 sur l'angle $\hat{A}$ introduit une indécision de 15 unités du 6[e] chiffre décimal de l'indice. L'indécision de 0',1 sur Δ entraîne la même indécision, d'après la Table II. Il en résulte, sur la valeur de n, l'indécision (¹)

$$\pm\sqrt{\overline{15}^2 + \overline{15}^2} = \pm 21.$$

Les indices des autres raies spectrales, inscrits dans la Table III, sont calculés ainsi : La colonne *différences* reproduit les données de la Table I, où les secondes sont réduites en fractions de minute. On en déduit, au moyen de Δ_D, la colonne des *déviations*. Enfin la Table II a permis de déduire de ces déviations la colonne des *indices*.

TABLE III.

Raies.	Indices.	Déviations.	Différences.
A	1,431 019	39°.14',010	3',717
a............	1,431 581	39.17,727	2,886
B	1,432 013	39.20,613	3,350
C	1,432 517	39.23,963	8,917
D	1,433 857	39.32,880	11,394
E	1,435 566	39.44,273	9,949
F	1,437 055	39.54,222	18,563
G	1,439 826	40.12,785	15,583
H	1,442 144	40.28,368	

(¹) C'est à dessein que j'emploie le mot *indécision*, au lieu de l'un des termes de la méthode des moindres carrés *erreur moyenne, erreur probable*. Ces termes répondent, en effet, à des définitions précises auxquelles ne satisfont pas les nombres que j'introduis ici ; ces nombres viennent d'une simple appréciation de la quantité dont peut être erroné le résultat.

§ 2. — MESURES CALORIFIQUES.

32. *Lames de quartz et repères.* — La lame de quartz Q (*fig.* 3), employée pour l'application de la méthode exposée aux Chapitres I et II, est une de celles qui ont été taillées par M. Laurent pour M. Mouton. Son épaisseur e, mesurée par M. Mouton, a été trouvée de 369 microns ([1]). Ne pouvant pas espérer une mesure plus précise, j'ai adopté ce nombre, quoique sa précision soit à peine suffisante pour la comparaison des indices observés avec ceux qui seront calculés par la formule de dispersion. Au moyen de cette épaisseur, j'ai calculé les longueurs d'onde des repères par la formule

$$\lambda = \frac{(n_e - n_0)e}{p + \frac{q}{4}} = \frac{4e(n_e - n_0)}{4p + q} \qquad \text{avec} \qquad q = \pm 1.$$

La valeur peu variable de la différence des indices du quartz a été obtenue ainsi : Un calcul grossier a d'abord donné une valeur approchée de λ. De λ on a déduit la valeur de $n_e - n_0$ par les travaux de MM. Mouton et Macé de Lépinay. On pouvait alors appliquer la formule précédente avec toute la précision que comportent les données. On a ainsi obtenu la Table suivante, faisant connaître la longueur d'onde λ en fonction du rang $4p + q$, qui servira à désigner le repère.

TABLE IV ([2]).

$4p+q$.	$n_e - n_0$.	λ.
7	876	1,849
9	880	1,444
11	884	1,187
13	888	1,009

([1]) MOUTON, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVIII.

([2]) Les valeurs de $n_e - n_0$ sont exprimées en unités du 5e chiffre décimal; les longueurs d'onde λ en microns.

$4p+q$.	$n_e - n_0$.	λ.
15	891	0,878
17	895	0,777
19	900	0,6987
21	907	0,6372
23	916	0,5875
25	921	0,5430
27	927	0,5060
29	933	0,4745

33. *Déviations des repères calorifiques.* — Elles ont été mesurées au minimum de déviation par la méthode étudiée dans ce Mémoire. La seule particularité que j'aie à signaler est relative à la façon de fixer le prisme dans la position du minimum de déviation. La face opposée à l'angle réfringent de mon prisme n'étant pas taillée optiquement, il m'a fallu renoncer à la méthode que j'ai employée dans ma Thèse et qui consiste à utiliser l'image réfléchie sur cette face. Il est facile de reconnaître que, dans la position du minimum de déviation, le rayon réfracté fait avec le rayon réfléchi sur la face d'entrée un angle égal au supplément de l'angle $\hat{A}$ du prisme (¹). Dès lors, veut-on amener la lunette à une déviation déterminée Δ? Pour placer le prisme dans la position du minimum de déviation correspondante, on amènera d'abord la lunette à 180° — A de sa position définitive, puis on déplacera la plate-forme qui porte le prisme, jusqu'à amener sur le réticule de la lunette l'image de la fente collimatrice réfléchie sur la face d'entrée. Le prisme est alors dans la position voulue pour faire l'observation à la déviation Δ. Telle est la méthode que j'ai employée.

Toutes les mesures ont été faites au soleil, qui présente l'avantage d'une forte intensité prolongée fort loin dans le spectre visible. Cette circonstance est favorable aux

(¹) Il suffira au lecteur de faire la figure pour reconnaître la vérité de ce que j'avance.

comparaisons avec les mesures faites sur les raies de Frauenhofer, et, par suite, à l'épreuve de notre méthode, qui est le but principal du présent Mémoire. En revanche, une source artificielle eût été préférable pour l'infrarouge (Cf. n° 34), mais je ne l'ai reconnu que, les expériences terminées, quand j'ai voulu faire les corrections du n° 23.

Une première série a été faite le 12 mai 1893, l'autre les 7 et 10 avril 1894. Voici les résultats bruts de ces mesures :

TABLE V.

Déviations à la température moyenne de 18°.

Repères.	12 mai 1893. Fentes $0^{mm},2$.	Avril 1894. Fentes $0^{mm},5$.
	° ′	° ′
7*	38.31,5	38.31,81
9	46,0	45,85
11	54,2	53,96
13	39. 0,9	39. 1,45
15	7,0	5,87
17	13,6	12,82
19	20,0	19,75
21	»	26,92
23	»	34,02
25	»	41,82
27	»	49,82
29	»	58,55

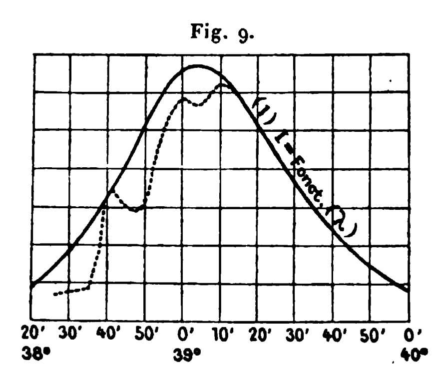
La raie 7, marquée d'un astérisque, n'ayant pu être observée le 12 mai 1893 avec la faible fente de $0^{mm},2$, a été observée ce jour-là avec l'ouverture de 1^{mm}.

Pour calculer les corrections dues à ces ouvertures des fentes (n° 23), il nous faut entrer dans quelques détails préliminaires.

34. *Courbe des intensités calorifiques.* — Par un temps très uniforme, le 18 mai 1894, de 10^h à 11^h, j'ai promené la pile dans le spectre fourni par le système optique de mon goniomètre, y compris le système de polarisation. Les fentes avaient $0^{mm},5$ d'ouverture.

J'ai porté en abscisses les déviations et en ordonnées les intensités calorifiques, et j'ai obtenu les résultats représentés par la courbe (1) (*fig.* 9) I = fonct. (Δ), trait

Fig. 9.



pointillé. La courbe pleine, tracée au jugé, est peu éloignée de la courbe continue que fournirait le Soleil, abstraction faite des discontinuités qu'apportent les bandes d'absorption étudiées par M. Langley ([1]).

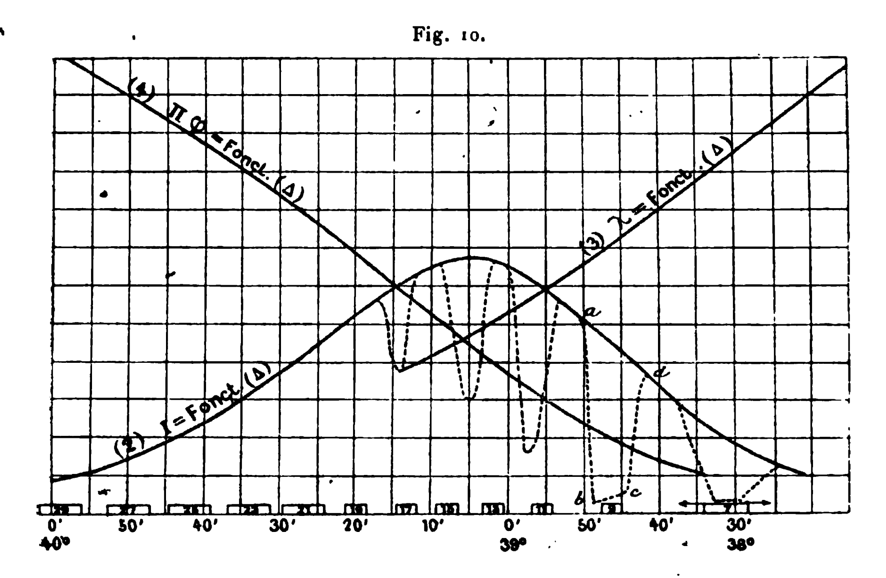
J'ai doublé, pour la commodité, puis renversé, les abscisses de cette courbe retouchée et sur la courbe (2) obtenue (*fig.* 10), j'ai reporté les accidents décrits par M. Langley pour le spectre normal. Pour cela, j'ai construit la courbe auxiliaire (3), λ = fonct. (Δ), donnant la longueur d'onde en fonction de la déviation. Elle est construite au moyen des repères observés 7 à 17. Pour reporter l'accident *abcd*, par exemple, on mesure les longueurs d'onde λ sur le dessin de M. Langley; on reporte ces λ en ordonnées sur la courbe λ = fonct. (Δ). Les verticales des points trouvés sur cette courbe passent par les points *a*, *b*, *c*, *d* respectivement.

Pour reporter le point *c*, par exemple, on mesure sur la courbe de M. Langley le rapport des ordonnées de la

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. IX, 1886.

courbe pleine et de la courbe pointillée. C'est ce rapport que j'ai conservé dans ma courbe.

Fig. 10.



D'après ce procédé, les corrections calculées au n° **23**, exactes pour la région uniforme qui embrasse les repères de **21** à **29**, le seront peu pour l'autre région fertile en accidents. Cette raison m'a déterminé à ne réduire, pour la région douteuse, que les observations pour lesquelles la fente a été minimum, savoir :

Raie 7,	observation de 1894.....	fente $= 0^{mm},5$,
Raies 9 à 19,	observations de 1893.....	fentes $= 0,2$,
Raies 21 à 29,	observations de 1894.....	fentes $= 0,5$.

Ajoutons les détails suivants : par suite des exigences de l'impression, toutes les courbes ont eu leurs dimensions linéaires diminuées de moitié ; la figure 10 qui porte les courbes (2) et (3) offre aussi la courbe (4), $\pi\varphi =$ fonct. (Δ) nécessaire au calcul de correction. Elle est construite avec les repères **7** à **29**.

On voit les positions de la pile d'ouverture $0^{mm},2$ pour les repères 9 à 21. Pour les repères suivants, on a figuré l'ouverture de $0^{mm},5$. Enfin, de part et d'autre du repère 7, on remarque l'ouverture de $0^{mm},5$. On sait que cette double ouverture intervient dans le calcul de correction.

La complication de l'accident de la courbe des intensités dans l'intervalle de cette double ouverture exige un calcul spécial.

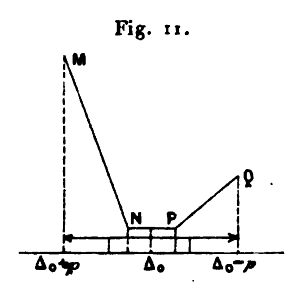
35. *Correction d'ouverture des fentes pour le repère* 7. — On a vu au n° 21 que, pour définir l'angle de phase $\alpha_0 = \pi\varphi_0$ correspondant à la déviation observée Δ_0, on a l'équation

$$0 = \int_0^p (x - p)\,[\mathrm{I}\cos 2\alpha + \mathrm{I}_1 \cos 2\alpha_1]\,dx,$$

dans laquelle p est l'ouverture angulaire des fentes, I l'intensité calorifique et $\alpha = \pi\varphi$ l'angle de phase, qui correspondent à la déviation $\Delta + x$. I_1 et α_1 sont les valeurs des mêmes grandeurs pour la déviation $\Delta - x$.

Pour simplifier, je remplace la courbe des I par la ligne polygonale MNPQ (*fig.* 11). Le repère 7 est au milieu du segment horizontal $\mathrm{NP} = 2p_0$. On aura

Fig. 11.



$\mathrm{I} = \mathrm{A} + \mathrm{B}(x - p_0)$ entre M et N, $\Delta_0 + p_0 < \Delta < \Delta_0 + p$.
$\mathrm{I} = \mathrm{I}_1 = \mathrm{A}$ entre N et P, $\Delta_0 - p_0 < \Delta < \Delta_0 + p_0$.
$\mathrm{I}_1 = \mathrm{A} + \mathrm{B}_1(x - p_0)$ entre P et Q, $\Delta_0 - p < \Delta < \Delta_0 - p_0$.

En portant ces valeurs dans l'équation précédente, il vient

$$(1)\quad o = J + K + K_1, \quad \text{avec} \quad \begin{cases} J = A\int_0^p (x-p)(\cos 2\alpha + \cos 2\alpha_1)\,dx, \\ K = B\int_{p_0}^p (x-p)(x-p_0)\cos 2\alpha\,dx, \\ K_1 = B_1\int_{p_0}^p (x-p)(x-p_0)\cos 2\alpha_1\,dx. \end{cases}$$

Si dans ces formules je pose $\alpha = \alpha_0 + ax$, $\alpha_1 = \alpha_0 - ax$, la première intégrale, calculée au n° **22**, a pour valeur

$$J = -2A\cos 2\alpha_0 \times \frac{1-\cos 2ap}{(2a)^2}.$$

La valeur de l'angle de phase α_0 correspondante à la déviation Δ_0 est voisine de $\frac{7\pi}{4}$, valeur qui correspond exactement au repère 7. Je pose donc

$$\alpha_0 = \frac{7\pi}{4} + \varepsilon,$$

d'où approximativement

$$\cos 2\alpha_0 = +2\varepsilon.$$

On a donc

$$(2)\qquad J = -\frac{8A\varepsilon}{(2a)^2}\sin^2 ap.$$

Pour calculer l'intégrale K, je prends pour variable

$$u = 2\alpha = 2\alpha_0 + 2ax.$$

Les limites de l'intégrale K seront

$$u_0 = 2\alpha_0 + 2ap_0,$$
$$u_1 = 2\alpha_0 + 2ap,$$

et l'on aura

$$dx = \frac{du}{2a}, \qquad x - p_0 = \frac{u-u_0}{2a}; \qquad x - p = \frac{u-u_1}{2a}.$$

Il vient ainsi

$$(3)\qquad K = \frac{B}{(2a)^2} k,$$

avec

$$k = \int_{u_0}^{u_1} (u - u_0)(u - u_1) \cos u \, du.$$

La valeur de k s'obtient en intégrant par parties deux fois ; il vient ainsi

$$\begin{aligned} k &= -\int_{u_0}^{u_1} (2u - u_0 - u_1) \sin u \, du \\ &= (u_1 - u_0)(\cos u_1 + \cos u_0) - 2(\sin u_1 - \sin u_0). \end{aligned}$$

Dans cette expression, je transforme les binomes trigonométriques en monomes, puis je remplace u_0 et u_1 par leurs valeurs.

Il vient

$$\begin{aligned} k = 4(ap - ap_0) &\cos(2\alpha_0 + ap + ap_0)\cos(ap - ap_0) \\ &- 4\cos(2\alpha_0 + ap + ap_0)\sin(ap - ap_0), \end{aligned}$$

ou, en remplaçant $2\alpha_0$ par $\frac{7\pi}{2}$,

$$(4)\qquad \left\{ \begin{aligned} k = 4 &\sin a(p + p_0) \\ &[a(p - p_0)\cos a(p - p_0) - \sin a(p - p_0)]. \end{aligned} \right.$$

De k, on déduit K par la formule (3) ; K_1 se déduit ensuite de K en remplaçant B par B_1 et a par $-a$. On aura donc

$$(5)\qquad K + K_1 = \frac{B - B_1}{(2a)^2} k.$$

En portant les valeurs (2), (5) et (4) dans l'équation (1), il vient

$$\begin{aligned} \varepsilon = \frac{B - B_1}{2A} &\frac{\sin a(p + p_0)}{2a \sin^2 ap} \\ &[a(p - p_0)\cos a(p - p_0) - \sin a(p - p_0)]. \end{aligned}$$

Je multiplie par $p - p_0$ les deux termes de la fraction ε et je calcule, comme au n° 23 *bis* la correction l qui doit être portée à la déviation observée Δ_0. Il vient

$$(6)\quad \begin{cases} -2\varepsilon = \dfrac{B(p-p_0) - B_1(p-p_0)}{2A} \dfrac{\sin a(p+p_0)}{\sin^2 ap} \\ \qquad \left[\dfrac{\sin a(p-p_0)}{a(p-p_0)} - \cos a(p-p_0)\right], \\ l = \dfrac{-2\varepsilon}{\pi} d. \end{cases}$$

Les éléments nécessaires au calcul des formules (6) se trouvent sur les graphiques de la façon que voici : le premier des trois facteurs, dont le produit est -2ε, est un rapport de deux intensités calorifiques. Le dénominateur $2A$ est deux fois la cote du segment NP; le numérateur est la différence des cotes des points M et Q. On trouve ainsi pour ce rapport

$$\frac{B(p-p_0) - B_1(p-p_0)}{2A} = \frac{+16}{6} = +2,66.$$

Quant aux arcs $a(p-p_0)$, ap et $a(p+p_0)$, ce sont les variations des ordonnées $\pi\varphi$ de la courbe (4),

$$\pi\varphi = \text{fonct.}\ (\Delta),$$

pour des variations de Δ égales respectivement à $(p-p_0)$, p et $(p+p_0)$. Ces variations d'ordonnées sont égales sur le dessin à $0^{cm},28$, $0^{cm},35$ et $0^{cm},42$. Or, l'ordonnée $\frac{\pi}{2}$ est mesurée sur la courbe (4) par 1^{cm}. On a donc

$$a(p-p_0) = 0,28\,\frac{\pi}{2} = 0,44,$$

soit $25°,2$ et de même

$$ap = 31°,5, \qquad a(p+p_0) = 37°,6.$$

Avec ces valeurs, on trouve, pour les deux derniers

facteurs de -2ε,

$$\frac{\sin a(p+p_0)}{\sin^2 ap} = +0,223,$$

$$\frac{\sin a(p-p_0)}{a(p-p_0)} - \cos a(p-p_0) = +0,063.$$

On a donc

$$\frac{-2\varepsilon}{\pi} = \frac{+2,66 \times 0,223 \times 0,063}{3,1416} = +0,119.$$

Pour la distance angulaire d des deux repères consécutifs 7 et 9, j'adopte $d = 13',0$. La correction qui doit être portée à la déviation observée est donc

$$l = \frac{-2\varepsilon}{\pi} d = +1',55 \qquad \text{pour le repère 7.}$$

36. *Corrections de largeur des fentes pour les repères 9 à 29.* — On s'est contenté d'appliquer ici la formule du n° 23 *bis*. Les explications données sur le repère 7 suffisent pour comprendre le calcul de la Table suivante :

Repères.	$ap : \frac{\pi}{2}$.	$\frac{Bp}{A}$	-2ε.	d.	l.	
				′	′	
9...	0,2	−0,60	−0,060	+8,2	−0,16	fentes $0^{mm},2$
11...	0,3	−0,70	−0,112	7,5	−0,27	
13...	0,4	−0,09	−0,019	6,4	−0,04	
15...	0,4	+0,33	+0,069	6,4	+0,14	
17...	0,4	−0,40	−0,084	6,5	−0,17	
19...	0,4	−0,07	−0,015	7,0	−0,03	
21...	0,70	−0,19	−0,076	7,1	−0,17	fentes $0^{mm},5$
23...	0,65	−0,25	−0,090	7,4	−0,21	
25...	0,65	−0,26	−0,094	7,9	−0,24	
27...	0,65	−0,27	−0,097	8,4	−0,26	
29...	0,60	−0,30	−0,099	8,8	−0,28	

37. *Calcul des indices de réfraction.* — Voici une Table rappelant dans la deuxième colonne les valeurs de la correction l trouvées aux nos 35 et 36. Les colonnes

suivantes donnent respectivement la correction $\frac{-f}{3}$ due à la hauteur des fentes (n° 26), la correction totale $l-\frac{f}{3}$, la déviation observée Δ_0, la déviation corrigée

$$\Delta = \Delta_0 + l - \frac{f}{3},$$

enfin l'indice n conclu au moyen de la Table II (n° 31).

TABLE VI.

Repères.	l.	$-\frac{f}{3}$.	$l-\frac{f}{3}$.	Δ_0 observé.	Δ corrigé.	n conclu.	Date des observations.
	′	′	′	° ′	° ′		
7...	+1,55	−0,46	+1,09	38.31,81	38.32,90	1,42480	1894
9...	−0,16	−0,46	−0,62	46,00	45,38	1,42669	1893
11...	−0,27	−0,46	−0,73	54,20	53,47	1,42792	»
13...	−0,04	−0,46	−0,50	39. 0,90	39. 0,40	1,42896	»
15...	+0,14	−0,46	−0,32	7,00	6,68	1,42991	»
17...	−0,17	−0,47	−0,64	13,60	12,96	1,43086	»
19...	−0,03	−0,47	−0,50	20,00	19,50	1,43185	»
21...	−0,17	−0,47	−0,64	26,92	26,28	1,43287	1894
23...	−0,21	−0,47	−0,68	34,02	33,34	1,43393	»
25...	−0,24	−0,48	−0,72	41,82	41,10	1,43509	»
27...	−0,26	−0,49	−0,75	49,82	49,07	1,43629	»
29...	−0,28	−0,50	−0,78	58,55	57,77	1,43758	»

§ 3. — DISCUSSION DES RÉSULTATS; FORMULES DE DISPERSION.

38. *Comparaison de nos mesures optiques avec celles de M. Sarazin* [1]. — Voici un Tableau de comparaison dont les colonnes donnent successivement la désignation de la raie, la longueur d'onde λ, les indices S, C et K observés par M. Sarazin, puis par moi (Table VI), et calculés par la formule du type de M. Ketteler [2]. (*Voir* n° 40).

[1] *Archiv. des Sc. phys.*, 3e série, t. X, p. 303; 1883.
[2] *Dispersionsformeln* (*Wied. Ann.*, t. XXX).

Raies.	λ.	S.	C.	K.	S. — K.	C. — K.
A......	0,76040	1,43101	1,43102	1,43107	— 6	— 5
a......	71836	1,43157	1,43158	1,43160	— 3	— 2
B......	68671	1,43200	1,43201	1,43205	— 5	— 4
C......	65618	1,43257	1,43252	1,43255	+ 2	— 3
D......	58920	1,43394	1,43386	1,43388	+ 6	— 2
E......	52690	»	1,43557	1,43559	»	— 2
F......	48607	1,43705	1,43706	1,43707	+ 2	— 1
G......	43075	»	1,43983	1,43981	»	+ 2
h......	41012	1,44121	»	1,44114	+ 7	»
H......	39681	1,44214	1,44214	1,44211	+ 3	+ 3

Observons, tout d'abord, que la formule de dispersion a été calculée avec les nombres de M. Sarazin et non pas avec les miens (*voir* n° 40). Cette circonstance serait plutôt favorable à M. Sarazin qu'à moi. Cependant, les différences C. — K. sont plus régulières et plus faibles que les différences S. — K. Cette régularité est due sans aucun doute à l'oculaire micrométrique que j'ai employé (n°s 29 et 30).

D'autre part, on constate une concordance très bonne entre nos déterminations pour les raies A, *a*, B, H. On peut donc dire que, sauf quelques erreurs accidentelles qui affectent les raies intermédiaires C, D, F, *h* de M. Sarazin, ses résultats concordent très bien avec les miens; ils donnent la même loi de dispersion et la même réfrangibilité moyenne.

39. *Comparaison de nos mesures calorifiques avec celles de M. Rubens.* — Les déterminations de ce physicien ne fournissent que quatre décimales. Pour ces décimales, la concordance est satisfaisante, comme l'indique la Table suivante :

Repères.	λ.	*n.* Carvallo.	*n.* Rubens.	C. — R.
7....	1,849	1,42480	1,4247	+ 1
9....	1,444	1,42669	1,4268	— 1
11....	1,187	1,42792	1,4280	— 1
13....	1,009	1,42896	1,4290	+ 0
15....	0,878	1,42991	1,4310	— 2

Les différences C. — R., exprimées en unités du quatrième chiffre décimal, sont de l'ordre des erreurs accidentelles que comporte la méthode de M. Rubens.

Des comparaisons que je viens de faire, il résulte qu'on peut rassembler dans une même formule de dispersion les résultats de mes mesures, celles de M. Sarazin et celles de M. Rubens. Elles me dispenseront aussi de rapporter dans la suite les déterminations de ces savants pour la partie du spectre que j'ai étudiée ; mais, avant de passer à ce sujet, je dois rappeler les détails que voici :

Le 23 mai 1893, je communiquai à l'Académie les résultats bruts de mes premières mesures et leur comparaison à une formule de dispersion du type de Cauchy que j'avais calculée au moyen de ces mesures et de celles de M. Sarazin.

Le 7 août 1893, je lui fis part d'une Communication que me fit M. Rubens, de Berlin. Ce savant établissait sa priorité en collaboration avec M. Snow dans l'étude du spectre calorifique de la fluorine [1] et comparait ses observations à ma formule de dispersion. La concordance était bonne dans la partie commune à nos observations, mais les écarts augmentaient de $\lambda = 1^{\mu},85$ à $\lambda = 8^{\mu}$. Pour cette longueur d'onde extrême, l'écart entre l'indice observé et l'indice calculé atteignait la valeur considérable de 0,0261.

Enfin, le 11 décembre 1893, je fis connaître à l'Académie de nouvelles mesures communiquées par M. Rubens. Exécutées par lui, non plus avec sa méthode des bandes d'interférence, mais avec la méthode de M. Langley que le physicien allemand estime plus précise pour les grandes longueurs d'onde, elles concordaient cette fois avec ma formule de dispersion jusqu'à la longueur d'onde extrême $\lambda = 6^{\mu},48$ de ses nouvelles observations.

---

(1) *Ann. der Ph. und Ch.*, neue Folge. Band 45, 46; 1892. Band 49; 1893.

40. *Formules de dispersion.* — La formule de Cauchy est

$$\frac{1}{n^2} = a + bl^{-2} + cl^2 + dl^{-4} \quad \text{(C)},$$

où $l = \frac{\lambda}{n}$ est la longueur d'onde dans le milieu exprimée en microns, quotient de la longueur d'onde dans le vide λ par l'indice n. Les valeurs des constantes que j'ai communiquées à l'Académie sont

$$a = +0,490335, \qquad b = -0,0007138835,$$
$$c = +0,001584, \qquad d = -0,000001042.$$

La formule de M. Ketteler (¹) est :

$$n^2 = a_1 + \frac{b_1}{\lambda^2 - c_1} + d_1\lambda^2. \quad \text{(K)}.$$

Les valeurs des constantes calculées par M. Ketteler (¹) au moyen des seules observations de M. Sarazin représentent mal la partie infrarouge du spectre. En utilisant mes mesures, j'ai corrigé les constantes de M. Ketteler et obtenu

$$a_1 = +2,03910, \qquad b_1 = +0,00610,$$
$$c_1 = +0,00900, \qquad d_1 = -0,00320.$$

La Table suivante donne la comparaison des nombres C et K calculés par ces deux formules avec les nombres observés O.

Elle est partagée en trois groupes renfermant respectivement les mesures de M. Rubens, les miennes et celles de M. Sarazin.

(¹) *Dispersionsformeln* (*Wied. Ann.*, t. XXX).

TABLE VII.

Repères.	λ.	O.	C.	K.	O — C.	O — K.
			Rubens.			
»	6,48	1,3798	1,3798	1,3801	00	—30
»	6,02	1,3860	1,3865	1,3868	—50	—80
»	5,70	1,3918	1,3909	1,3912	+90	+60
»	5,52	1,3931	1,3932	1,3935	—10	—40
»	5,18	1,3970	1,3975	1,3976	—50	—60
»	4,94	1,4000	1,4003	1,4004	—30	—40
»	4,71	1,4027	1,4028	1,4030	—10	—30
»	4,52	1,4045	1,4047	1,4050	—20	—50
»	4,28	1,4069	1,4073	1,4074	—40	—50
»	4,10	1,4093	1,4091	1,4092	+20	+20
»	3,92	1,4107	1,4107	1,4108	—00	—10
»	3,70	1,4126	1,4127	1,4127	—10	—10
»	3,56	1,4135	1,4137	1,4139	—20	—40
»	3,22	1,4166	1,4165	1,4165	+10	+10
»	2,93	1,4182	1,4185	1,4186	—30	—40
»	2,66	1,4200	1,4203	1,4204	—30	—40
»	2,48	1,4212	1,4214	1,4214	—20	—20
»	2,30	1,4224	1,4225	1,4224	—10	—00
»	1,98	1,4241	1,4242	1,4241	—10	—00
			Carvallo.			
7....	1,849	1,42480	1,42488	1,42476	— 8	+ 4
9....	1,444	1,42669	1,42674	1,42666	— 5	+ 3
11....	1,187	1,42792	1,42800	1,42792	— 8	0
13....	1,009	1,42896	1,42903	1,42894	— 7	+ 2
15....	0,878	1,42991	1,42999	1,42991	— 8	0
17....	0,777	1,43086	1,43095	1,43089	— 9	— 3
A	0,76040	1,431019	1,43115	1,431072	—13	— 5,3
a	0,71836	1,431581	1,43167	1,431600	— 9	— 1,9
19....	0,6987	1,43185	1,43192	1,43186	— 7	— 1
B	0,68671	1,432013	1,43212	1,432054	—11	— 4,1
C	0,65618	1,432517	1,43261	1,432547	— 9	— 3,0
21....	0,6372	1,43287	1,43295	1,43292	»	— 5
D	0,58920	1,433857	1,43394	1,433885	— 8	— 2,8
23....	0,5875	1,43393	»	1,43393	»	0
25....	0,5430	1,43509	»	1,43510	»	— 1
E	0,52690	1,435566	»	1,435590	»	— 2,4
27....	0,5060	1,43629	»	1,43631	»	— 2

TABLE VII (suite).

Repères.	λ.	O.	C.	K.	O — C.	O — K.
F....	0,48607	1,437055	1,43711	1,437075	— 5	— 2,0
29....	0,4745	1,43758	»	1,43757	»	+ 1
G....	0,43075	1,439826	»	1,439811	»	+ 1,5
H....	0,39681	1,442144	1,44211	1,442111	+ 3	+ 3,3
			Sarazin.			
C_d 9....	0,36090	1,44535	1,44531	1,44533	+ 4	+ 2
10....	0,34655	1,44697	1,44688	1,44692	+ 9	+ 5
11....	0,34015	1,44775	1,44768	1,44772	+ 7	+ 3
12....	0,32525	1,44987	1,44971	1,44975	+16	+12
17....	0,27467	1,45958	1,45958	1,45968	0	—10
18....	0,25713	1,46476	1,46471	1,46481	+ 5	— 5
23....	0,23125	1,47517	1,47507	1,47515	+10	+ 2
24....	0,22645	1,47762	1,47749	1,47757	+13	+ 5
25....	0,21935	1,48150	1,48145	1,48153	+ 4	— 3
26....	0,21441	1'48462	1,48456	1,48457	+ 6	+ 5
Z_n 27....	0,20988	1.48765	1,48762	1,48762	+ 3	+ 3
28....	0,20610	1,49041	1,49041	1,49036	0	+ 5
29....	0,20243	1,49326	1,49321	1,49323	— 5	+ 3
A_l 30....	0,19881	1,49629	1,49617	1,49625	—12	+ 4
31....	0,1931	1,50205	1,50183	1,50154	+22	+ 51
32....	0,1856	1,50940	1,51085	1,50953	—55	—13

CONCLUSIONS.

41. 1° *Les écarts* O — K, *pour nos mesures calorifiques, ne dépassent pas 4 unités du cinquième chiffre décimal de l'indice*, ce qui répond à une erreur de 15″ sur la déviation. Comme la division extrême du vernier de mon cercle donne seulement les 30″, je crois être en droit d'en conclure que la méthode ici exposée est susceptible de plus de précision que n'en comporte la lecture de mon cercle. Elle peut probablement égaler en précision le pointé optique des raies de Frauenhofer avec les mesures angulaires les plus précises. Je n'hésite pas à déclarer qu'elle comporte déjà des erreurs accidentelles dix fois plus faibles que les autres méthodes calorimétriques. Si l'on considère qu'elle est au moins dix fois plus ra-

pide, on reconnaîtra qu'elle réalise un notable progrès.

2° *Avec le concours de MM. Sarazin et Rubens, je fournis ici une des meilleures études, peut-être la meilleure qui ait été faite sur la dispersion.* Si l'on considère que la fluorine est avec le sel gemme le minéral le plus translucide, on comprendra l'intérêt de cette étude. Cet intérêt est augmenté par les découvertes si importantes de M. Schumann sur la prolongation inespérée du spectre ultraviolet (1). Employant la fluorine, il pourrait utiliser notre formule de dispersion pour la mise au point de ses lunettes. Il pourra compléter l'étude de la dispersion de ce minéral pour les petites longueurs d'onde qu'il a découvertes et fournir une série extraordinairement étendue.

3° *Les deux formules* C *et* K *représentent bien la dispersion.* — Si dans le spectre visible la forme de M. Ketteler semble l'emporter sur celle de Cauchy, c'est que j'ai calculé la formule (c) avec les résultats bruts des observations, tandis que, pour les constantes (k), j'ai tenu compte des erreurs qu'avait signalées le premier calcul, erreurs sur C, D, F, h de M. Sarrazin, écart systématique entre les observations de ce physicien et mes déterminations calorifiques brutes. On pourrait améliorer encore la concordance des formules avec les mesures par une légère modification des constantes; mais les écarts d'allure systématique O — K, dans les trois régions du spectre, sont assez faibles pour pouvoir être imputés aux expériences et la correction risquerait d'être purement illusoire. Nous préférons laisser les choses en l'état.

4° *Les résultats confirment la nécessité du terme de dispersion de Briot*, qui n'est plus à établir et dont j'ai signalé les conséquences théoriques. Les équations différentielles de la lumière doivent contenir une action proportionnelle à l'élongation de l'éther. J'ai signalé dans mes recherches antérieures les documents que l'étude de

---

(1) *Akad. d. Wiss. Wien.* April und Juni 1893.

ce terme dans les cristaux biréfringents fournit pour la position de la vibration lumineuse. C'est sur cet important sujet que je me propose de revenir bientôt, armé de ma nouvelle méthode et de l'expérience que j'ai prise dans le présent Travail.

LE PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM ET L'ENTROPIE;

PAR M. BERTHELOT.

I. — L'ACTION CHIMIQUE ET LE DÉGAGEMENT DE CHALEUR.

On a remarqué de tout temps que l'action chimique est le plus souvent accompagnée par un dégagement de chaleur. Mais les premiers qui aient cherché à généraliser cet énoncé ont été arrêtés par des contradictions, telles que les déplacements d'acides opérés dans les dissolutions avec absorption de chaleur (acide sulfurique déplacé par l'acide chlorhydrique dans les sels, par exemple); les précipitations accompagnées du même phénomène (sulfate de soude et chlorure de strontium en solutions étendues, au-dessus de 20°; carbonate de soude et chlorure de calcium, etc.); enfin et surtout la décomposition par une élévation de température des combinaisons chimiques, décomposition accomplie, tantôt avec absorption de chaleur, tantôt avec dégagement de chaleur. Hess, Favre et Silbermann, Andrews, pour ne pas remonter plus haut, ont agité la question, sans réussir à la résoudre et sans même essayer de trouver une méthode de calcul ou de raisonnement qui lui fût applicable. M. Thomsen, dans les travaux qu'il a publiés en 1853, a cherché à approfondir le problème, mais sans proposer davantage aucune solution précise de la difficulté relative aux absorptions de chaleur que l'on observe dans un grand nombre de phé-

nomènes : c'est ainsi qu'il a tâché d'expliquer les déplacements réciproques des acides par un prétendu coefficient spécifique d'*avidité,* qui déterminerait tantôt un dégagement de chaleur, tantôt une absorption, représentés par le mot équivoque de *tonalité thermique;* c'est-à-dire que le signe du phénomène serait indifférent à l'existence même d'une réaction purement chimique. Quant à la distinction fondamentale entre le mécanisme de formation des combinaisons produites avec dégagement de chaleur, et le mécanisme des combinaisons produites avec absorption de chaleur, elle n'a pas été abordée par les auteurs précédents et les mots mêmes *endothermiques* et *exothermiques,* qui la définissent, ont été créés plus tard et dans le cours de mes propres recherches.

Ce qui caractérise ces dernières, c'est une tentative pour ramener la prévision et l'explication des réactions chimiques à certaines notions générales thermochimiques. Je me suis efforcé d'y parvenir par une analyse exacte et inconnue jusque-là des conditions des réactions, analyse dont j'ai déduit une méthode de calcul précise, ayant pour objet de séparer les quantités de chaleur d'origine purement chimique, des quantités de chaleur étrangères à l'action chimique proprement dite, telles que :

Celles qui répondent aux travaux mécaniques extérieurs, et notamment aux changements de condensation des gaz;

Celles qui répondent aux changements d'états purement physiques : fusion et volatilisation;

Celles qui sont mises en jeu par l'intervention additionnelle, physico-chimique, de l'eau et des dissolvants, intermédiaires passés sous silence dans les écritures ordinaires des réactions;

Enfin, les quantités de chaleur absorbées dans les décompositions chimiques réversibles, c'est-à-dire dans les dissociations.

Toutes ces quantités sont susceptibles d'être mesurées

par des expériences spéciales. On les retranche de la chaleur brute, dégagée dans la transformation, et il reste, selon moi, *la chaleur chimique proprement dite,* dont la grandeur relative détermine les phénomènes, toutes les fois que l'on se trouve en dehors des limites de dissociation.

Bref, je distingue les phénomènes attribuables aux énergies internes du système, lesquelles jouent le rôle principal, toutes les fois qu'il n'existe aucun composé dissocié ; et les énergies extérieures d'ordre calorifique, qui interviennent d'une façon incontestable et à température constante, de façon à fournir la chaleur absorbée dans la dissociation. En dehors de ce dernier état, je ne fais jouer aux énergies calorifiques aucun rôle chimique, je le répète, dans un système *maintenu à température constante :* c'est là un point qui a été parfois mal compris.

Pour traiter la question chimique dans toute son étendue, j'ai déterminé, d'autre part, les lois générales qui règlent les équilibres dans les systèmes homogènes, par mes recherches sur l'éthérification (1862), qui ont servi de point de départ aux travaux ultérieurs sur les équilibres; j'ai distingué les équilibres dans les systèmes homogènes et dans les systèmes hétérogènes et j'ai montré (1872) comment ces derniers étaient régis par une loi générale, qui fait tout dépendre des actions exercées à la surface de séparation, et non des masses relatives des corps mis en présence ; loi applicable à une multitude de phénomènes physiques et chimiques [1].

Telle est l'analyse, fondée sur des données rigoureuses et toutes déterminables par expérience, — analyse que personne n'avait encore abordée, — par laquelle j'ai essayé d'établir le principe expérimental du travail maximum. Sa fécondité a été prouvée par la découverte d'une multitude de faits nouveaux, révélés dans l'étude appro-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. XXVI, p. 408. — *Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 96.

fondie des réactions réputées les plus simples. Il a fixé certaines conditions de possibilité de formation directe des combinaisons, envisagées isolément et à température constante. J'en ai fourni une multitude de vérifications *a posteriori*, et je maintiens qu'il est conforme aux faits observés au voisinage des températures mises en jeu dans la plupart des expériences chimiques; je veux dire dans le même ordre d'approximation que les lois des physiciens, telles que celles de la compressibilité uniforme des gaz, ou de leur dilatabilité.

Les idées que j'ai soulevées ayant été aujourd'hui mises à l'épreuve par de longues études, le moment me paraît venu d'entrer dans des explications, justifiées par les données nouvelles introduites successivement dans la discussion. Les objections adressées à ma manière de voir ont été faites : les unes *a priori*, au nom du principe thermodynamique de l'entropie, et en vertu de raisonnements qui n'ont rien de contradictoire, en réalité, avec le principe expérimental du travail maximum, tel que je l'ai constamment appliqué : je le montrerai tout à l'heure;

Les autres *a posteriori*, en invoquant des faits, soit mal connus, soit mal compris, ou mal analysés, c'est-à-dire en négligeant de tenir compte de la totalité des composés réels intervenant, ou de leur état physique, à la température et dans les conditions réelles de la réaction; ou bien encore de leur état de combinaison, ou de dissociation; ou bien enfin de leur union chimique avec l'eau, qui joue le rôle de dissolvant dans les réactions opérées par voie humide; c'est-à-dire sans observer les règles précises de calcul que j'avais formulées par de nombreuses applications.

II. — Le principe du travail maximum.

Envisageons les combinaisons chimiques à partir de certains éléments A, B, C, D, E, ..., pris comme état

initial, et constituant différents systèmes finaux de composés, tels que AD + CDE + ..., AC + BDE + ... Supposons ces corps, tant simples que composés, privés de chaleur, ce qui répond à la notion théorique du zéro absolu. En passant des éléments libres à l'un quelconque des systèmes finaux signalés plus haut, il y a perte ou gain d'une certaine énergie, représentable par un travail, ou, ce qui est équivalent, par une quantité de chaleur Q. Pour d'autres systèmes finaux, on aura Q', Q'', ...

Observons d'abord que les corps envisagés comme privés de chaleur ne sauraient affecter qu'un seul état physique, l'état solide. Ceci étant admis, les quantités Q, Q', Q'' sont bien définies *a priori* (si l'on suppose l'absence de tout travail extérieur au système), et l'on conçoit qu'elles puissent être calculées *a posteriori* avec une approximation suffisante, d'après les expériences faites à la température ordinaire et d'après la mesure de la chaleur mise en jeu par les changements d'états physiques des corps, jointe à celle de leurs chaleurs spécifiques.

Ajoutons que, suivant les faits connus des physiciens, on est autorisé à admettre que les chaleurs spécifiques des corps solides, à basse température, sont sensiblement constantes, ce qui facilite les calculs. Il y a plus : si nous rapportons les chaleurs spécifiques aux poids moléculaires, nous savons, d'après une loi à l'étude de laquelle Kopp a consacré bien des travaux, que la chaleur spécifique d'un composé pris dans l'état solide est sensiblement égale à la somme des chaleurs spécifiques de ses éléments solides. D'après ces conditions, et dans les limites des vérifications expérimentales, la chaleur dégagée par la combinaison des éléments et rapportée à l'état solide peut être regardée comme sensiblement indépendante de la température. Aussi ai-je pris cette quantité de chaleur comme base fondamentale des comparaisons en Thermochimie : c'est sur elle que reposent la plupart

des vérifications du principe du travail maximum. Un tel mode de comparaison exclut — je dois le répéter — la chaleur mise en jeu par les changements d'état physique. Si donc nous envisageons plusieurs systèmes différents de combinaisons solides, engendrées par la combinaison des mêmes éléments, soient Q, Q', Q'', ... les quantités de chaleur dégagées par la formation de chacun de ces systèmes respectifs ; le principe de travail maximum signifie que le système définitif vers lequel tendra la combinaison des éléments sera celui pour lequel Q est le plus grand possible : $Q > Q' > Q'' > \dots$

Or cette évaluation est facile à faire, dans la plupart des cas, en Chimie minérale, et elle est du plus grand secours pour la prévision des phénomènes, ainsi que le montre l'étude expérimentale des substitutions simples entre le fluor, le chlore, le brome, l'iode et même l'oxygène, qui nous a fourni les faits les plus imprévus et les plus caractéristiques ; celle des substitutions métalliques ; l'étude de la formation des sels solides au moyen de leurs composants solides, acides et bases en particulier ; l'étude des déplacements réciproques entre les acides, entre les bases, et celle des doubles décompositions ; toutes ces réactions étant constamment rapportées à l'état solide. Il y a, dans l'ensemble de ces groupes de réactions, conformité générale entre les faits observés et les prévisions du calcul.

III. — L'Entropie.

Passons maintenant à la notion de l'entropie, qui conduit à celle d'une certaine quantité de chaleur, réputée non transformable en travail dans les changements mécaniques et physico-chimiques. D'après les principes de la Thermodynamique, lorsqu'un système passe d'un état (a) à un état (b), à température constante, la chaleur K dégagée par ce changement, rapporté à l'état actuel des corps, est toujours supérieure au produit de la tempéra-

ture absolue, T, par la perte d'entropie $(S_a - S_b)$:

$$K > T(S_a - S_b).$$

La quantité $K - T(S_a - S_b)$ constitue l'énergie transformable en travail. Si $T(S_a - S_b)$ est négligeable, ou suffisamment petit, en raison de la petitesse de $S_a - S_b$, ou de celle de T, il reste $K > 0$: ce qui se rapproche de l'énoncé primitif du principe du travail maximum. Dans le nouvel énoncé ce principe se retrouve exact, et avec une évaluation du travail analogue; en effet, au lieu de défalquer de la chaleur totale les chaleurs latentes de fusion, de volatilisation, de dissociation, comme j'avais proposé de le faire, on en défalque la chaleur non transformable en travail mécanique, quantités dont les chaleurs latentes forment une grande partie. Bref ce que j'ai appelé la *chaleur chimique* correspond ici sensiblement à la chaleur transformable en travail.

En réalité, cet énoncé modifié est plus général, quant à l'état des corps envisagés, puisqu'il embrasse à la fois les corps sous leurs différents états physiques, et comprend également les cas d'équilibre, ou de dissociation, et les cas de non-équilibre. Mais il est au contraire plus limité, quant à l'ordre des réactions auxquelles il s'applique, et plus obscur dans ses prévisions. Il est plus général, je le répète, n'étant pas assujetti aux mêmes conditions d'état solide et d'absence de dissociation que dans l'analyse sur laquelle repose l'ancien énoncé; mais il est plus limité quant à l'ordre des réactions, attendu que la démonstration du théorème précédent n'a de sens physique que si le système possède une entropie calculable, ou s'il existe quelque moyen pour faire passer le système en sens inverse de l'état (b) à l'état (a), par voie réversible : tels sont, en effet, les changements d'états inverses, produits par échauffement ou refroidissement; par exemple, la fusion, la volatilisation, la dissociation. Au contraire, pour

les changements chimiques non compris dans l'indication précédente, le théorème de l'entropie n'est plus démontrable : ce que les personnes qui se livrent à des calculs de Physique mathématique ont souvent oublié.

Ceci mérite d'être développé, car c'est un des points fondamentaux de la question, et il est nécessaire d'entrer dans des détails, la variété indéfinie des phénomènes chimiques et la discontinuité, qui en est l'essence, ne permettant pas de les forcer à rentrer tous, bon gré mal gré, dans les cadres absolus d'une formule mathématique. Je citerai, par exemple, l'énoncé suivant : « Si un composé est formé avec absorption de chaleur, plus la température sera élevée, plus sera grande la masse du composé ». Disons d'abord que cet énoncé, pour être correct, exigerait l'addition des mots « au moment de l'équilibre » ; c'est-à-dire que l'énoncé suppose qu'il y a à chaque instant réversibilité entre la formation et la décomposition des combinaisons endothermiques.

Or, en fait — je veux dire en s'en tenant aux résultats expérimentaux — cette réversibilité existe seulement pour les combinaisons exothermiques, et à partir d'une certaine température : c'est ce que l'on appelle la *dissociation*. Ce phénomène a même été généralisé d'une façon trop absolue, car on connaît beaucoup de combinaisons accomplies en théorie avec dégagement de chaleur et décomposables en fait avec absorption de chaleur, sans être susceptibles de dissociation réversible. Le gaz ammoniac, par exemple, en tant que formé d'azote et d'hydrogène ; de même la combinaison de l'iode et de l'oxygène libre pour former l'acide iodique, lequel ne se produit pas directement et se décompose entièrement, sans donner lieu à des phénomènes de dissociation ; de même encore la combinaison de l'oxygène libre avec l'acide arsénieux pur, pour former l'acide arsénique, etc. Je cite ici des exemples étudiés en détail et expérimentalement.

La réversibilité est surtout inconnue dans l'étude des combinaisons endothermiques formées avec une absorption de chaleur considérable ([1]), telles que le gaz hypochloreux, le bioxyde d'azote, l'ozone ([2]), l'eau oxygénée, etc. En fait, pour les combinaisons que je viens de nommer, et tant qu'elles demeurent endothermiques, personne n'a jamais constaté qu'il existât, à aucune température, une tension finie de dissociation entre le composé et ses éléments. Au contraire, les expériences exécutées avec précision numérique ont prouvé que l'ozone, l'acide hypochloreux, l'eau oxygénée ne possèdent, dans aucune condition connue, une tension proprement dite de dissociation. Quand on les maintient à une température constante, ils se détruisent à la longue jusqu'à la dernière trace; et leur destruction a lieu avec une vitesse qui croît sans cesse, à mesure que la température est plus élevée, et qui ne tarde pas à devenir explosive : j'ai publié de nombreuses déterminations qui mettent ces points hors de doute. La notion de réversibilité ne paraît donc point applicable à de tels composés; du moins, je répète, *tant qu'ils demeurent endothermiques*. Dès lors, le théorème précédent, irréprochable peut-être au point de vue d'un calcul purement mathématique, ne saurait être regardé, au point de vue expérimental, que comme une pure spéculation.

([1]) Je ne parle pas des composés limites, tels que le gaz iodhydrique, dont le caractère endothermique n'est pas bien prouvé; car il repose sur un calcul déduit de déterminations anciennes, exécutées avec le calorimètre à mercure, et sur des chaleurs spécifiques, dont la mesure physique devrait être reprise. En employant les données très probables que j'indique à la fin de ce Mémoire, on aurait, en effet,

$$\text{H gaz} + \text{I gaz} = \text{HI gaz} : + 0^{\text{Cal}},35,$$

vers la température ordinaire : au lieu de $-0,8$.

([2]) Les éléments polymérisés étant assimilés à de véritables combinaisons, conformément à la théorie des corps polymères, que j'ai exposée dans une Leçon faite devant la Société chimique de Paris en 1863 et publiée dans ses Recueils.

Il convient d'ajouter que cela ne veut pas dire qu'une combinaison endothermique, incapable de se former par l'union directe de ses éléments à la température ordinaire, ne puisse se former directement et donner lieu à des phénomènes d'équilibre à une température plus élevée; mais c'est à une condition fondamentale, celle de rentrer à ce moment dans la règle : une semblable combinaison étant dans certains cas susceptible de devenir exothermique, et cela à la température où elle prend naissance réellement. La chose peut arriver notamment à cause des changements isomériques subis à cette température par les éléments, ou par leurs composés. Il ne s'agit pas ici d'hypothèses, car j'ai fourni bien des exemples de ces changements de signe thermique des réactions dans mon *Essai de Mécanique chimique*.

Ainsi s'explique, par exemple, la synthèse directe de l'acétylène, composé si fortement endothermique à la température ordinaire et à partir du carbone solide et polymérisé. Mais vers 4000°, température de sa synthèse effective, l'échauffement du carbone solide, envisagé isolément, le transforme d'abord en gaz, constatable par diverses épreuves, et accroît ainsi considérablement l'énergie de cet élément; puis le gaz carboné se combine à l'hydrogène, avec un dégagement de chaleur qu'on peut même évaluer approximativement à $+ 26^{Cal}$.

De même le sulfure de carbone est endothermique à la température ordinaire, si on le suppose formé à partir du soufre solide et polymérisé. Mais le soufre envisagé isolément gagne de l'énergie, sous l'influence de l'échauffement, lorsqu'il passe de l'état solide à l'état gazeux, d'abord tricondensé, puis à l'état de gaz monocondensé, dernier état qu'il possède à la température réelle de la synthèse du sulfure de carbone, telle que 800°; les faits connus indiquent que cette énergie deviendrait alors suffisante pour rendre exothermique la combinaison du soufre

et du carbone. Le sulfure de carbone et l'acétylène, aux températures où ils constituent des composés exothermiques, sont dès lors susceptibles de dissociation. Dans les conditions de leur synthèse directe, la chaleur totale, mise en jeu depuis les éléments solides, résulte en définitive de la superposition de deux quantités, savoir : la chaleur des changements d'état de l'élément solide, changements produits par les énergies calorifiques, et la chaleur de combinaison des éléments gazeux, due à l'action chimique proprement dite. Ce sont là, d'ailleurs, des faits d'expérience, et leur calcul, soit d'après les règles de l'entropie, soit d'après celles du principe du travail maximum, repose au fond sur des évaluations analogues : ils ne sont pas plus en opposition avec les unes qu'avec les autres.

Je ne discuterai pas ici les effets produits dans un système dont les différents points sont à des températures inégales; me bornant à observer que, dans de tels effets, il n'y a rien qui ressemble à un équilibre permanent et subsistant à température constante.

En résumé, les faits connus n'autorisent pas à envisager les combinaisons endothermiques, en général, et tant qu'elles conservent ce caractère, comme susceptibles d'équilibres réversibles.

Ces réserves faites, il convient d'insister encore sur une circonstance capitale, à savoir que l'entropie ne saurait être définie rigoureusement, en l'état actuel de nos connaissances, autrement que dans un sens purement mathématique. Je ne sais quelles découvertes nous réserve l'avenir; mais jusqu'à ce jour, et au sens physico-chimique, comme il arrive souvent lorsqu'on passe des définitions thermodynamiques pures aux mécanismes réels des phénomènes physiques, l'entropie est une notion obscure et une quantité inconnue, inaccessible à l'expérience dans le plus grand nombre des cas, et dont la définition jette bien

peu de lumière sur la prévision ou l'interprétation de la plupart des phénomènes chimiques.

La question qui se pose maintenant est de savoir si la quantité de chaleur mise en jeu dans les phénomènes chimiques ne doit pas être partagée en deux portions : l'une, comprenant les variations d'énergie dans un système privé de chaleur ; l'autre, celles qui sont dues à l'acte de l'échauffement ; l'entropie s'appliquant essentiellement à ces dernières : c'est sur ce point que vont rouler les explications qui suivent.

IV. — Comparaison entre les conséquences du principe du travail maximum et celles de l'entropie.

Pour comparer les prévisions qui résultent du principe de l'entropie avec celles du principe du travail maximum, cherchons d'abord à évaluer l'entropie vers le terme où les corps ne contiendraient plus de chaleur, comme nous l'avons fait pour le travail maximum. A cette limite, il y a dépense d'énergie lorsqu'on passe des éléments à leur combinaison, cette dépense étant mesurée par la quantité de travail, évaluable en unités calorifiques, que nous avons désignée par Q. Quelle est alors l'entropie des éléments ? Quelle est l'entropie de leurs combinaisons ? Quelle est enfin la variation survenue, lorsqu'on passe des éléments à leurs combinaisons ?

Je ne crois pas que les théories thermodynamiques actuelles permettent de répondre avec rigueur à aucune de ces trois questions. En effet, l'entropie étant représentée par $\int \frac{dQ}{T}$, on a $dQ = c\,dT$ en général, c étant la chaleur spécifique, qui est elle-même fonction de T. Mais à basse température et pour les corps solides, on peut admettre, d'après les données connues des physiciens, $c = \text{const.}$ Dès lors, au voisinage du zéro absolu, l'entropie tendrait vers la valeur $-\infty$: ce qui montre que les raisonnements

à l'aide desquels on évalue cette fonction perdent vers cette limite toute signification physique ou chimique.

Prenons maintenant les corps à une température réelle T, pour laquelle les chaleurs spécifiques des éléments solides et de leurs composés, également solides, satisfassent aux relations expérimentales de constance et d'égalité signalées plus haut; ceci étant admis, la différence entre l'entropie des éléments et celle des composés sera, à cette température,

$$S_a - S_b + (c + c_1 + c_2 + \dots)\int \frac{dT}{T} - (c' + c'_1 + \dots)\int \frac{dT}{T},$$

$S_a - S_b$ étant la différence au zéro absolu.

Mais la somme $c + c_1 + c_2 + \dots$ relative aux éléments solides est, avons-nous dit, la même que la somme

$$c' + c'_1 + \dots$$

relative à leurs composés également solides. Dès lors, la différence des entropies à T sera la même qu'au zéro absolu. Pour déterminer l'énergie utilisable, il est nécessaire de faire une hypothèse. La plus vraisemblable paraît être de supposer le produit $T(S_a - S_b)$ nul au zéro absolu. D'après cette hypothèse, la chaleur totale de réaction serait entièrement transformable en travail, et donnerait la mesure de l'énergie chimique, dans les systèmes privés de chaleur. Cette énergie chimique demeurerait intégralement disponible pour les corps solides, non seulement au zéro absolu, mais à toute température : nous sommes ainsi ramené au principe du travail maximum, pour la comparaison des différents systèmes de combinaisons résultant de l'union des éléments, toujours dans l'état solide, mais à la température T.

Ainsi, dans ces limites relatives à l'état solide, les deux fonctions de l'énergie envisagées, travail maximum ou entropie, conduiraient aux mêmes conséquences.

On arriverait à la même conclusion, si l'on comparait

la chaleur de combinaison sans condensation des gaz supposés parfaits et envisagés, par hypothèse, depuis le zéro absolu, ces gaz réagissant indépendamment de tout travail mécanique extérieur. Il suffirait d'admettre, comme on l'a reconnu dans une première approximation, que la chaleur spécifique des gaz composés sans changement de volume est égale à la somme de celles de leurs éléments. Ceci posé, on arriverait aux mêmes conclusions que pour l'état solide ; bien entendu, en définissant de même la variation d'entropie au zéro absolu. J'avais signalé depuis longtemps la constance de la chaleur de formation des composés gazeux formés sans condensation : M. Gibbs a reproduit ce théorème.

Il s'agit maintenant d'envisager les changements d'états successifs que les corps de nos systèmes pourront éprouver, si on les soumet à l'influence d'une température croissante. Partons donc de l'état solide. A mesure que l'on élève davantage la température, l'égalité

$$\Sigma c = \Sigma c'$$

se vérifie de moins en moins exactement. Néanmoins, dans l'état solide, la différence entre ces deux quantités demeure généralement faible; c'est-à-dire que la variation de l'énergie non utilisable entre le système initial et le système final est sensiblement nulle, étant accrue ou diminuée seulement d'une quantité minime. En d'autres termes, la quantité Q demeure presque en totalité disponible pour la transformation chimique : il en est ainsi, tant que la température n'est pas trop élevée, ou qu'il ne survient ni changement d'état physique, ni dissociation dans le système.

Cependant la chaleur dégagée par la transformation de l'un des systèmes envisagés dans un autre système, c'est-à-dire $Q - Q'$, si l'on fait intervenir des températures croissantes, finira par se compliquer, en raison des chan-

gements d'états, fusion, volatilisation de chacun de ses composants ; et même, si l'intervalle de température est très considérable, en raison de l'inégalité des chaleurs spécifiques ; chacune de ces circonstances donnant lieu à des absorptions de chaleur propres et susceptibles de changer le signe de la différence $Q - Q'$. Dans ces conditions, la variation de la chaleur non utilisable prend également des valeurs très différentes ; toute fusion qui absorbe une quantité de chaleur F_1, à la température T_1 donnant lieu à une variation d'entropie $\frac{F_1}{T_1}$; de même, toute volatilisation W_1 à T'_1 donnant lieu à une variation d'entropie $\frac{W_1}{T'_1}$. Enfin les deux sommes $\int \frac{c\,dT}{T} - \int \frac{c'\,dT}{T}$ peuvent devenir fort inégales, du moment où c n'est plus envisagé comme une constante, mais comme une fonction de la température : cette fonction est représentable d'ailleurs, comme on le sait par les expériences des physiciens, à l'aide d'une formule telle que

$$a + bt + ct^2 + \dots,$$

formule intégrable et qui se réduit souvent à ses deux premiers termes. Pour les cas de ce genre, il n'est plus possible d'appliquer avec certitude le principe expérimental du travail maximum ; mais on peut s'en servir encore comme d'un mode de calcul fournissant des données probables, dans un grand nombre de circonstances où les chaleurs spécifiques totales des systèmes comparés demeurent voisines et où les changements d'états sont compensés en nombre et le sont aussi approximativement par leurs valeurs calorimétriques. Dans ces conditions, on conçoit que le signe de la différence $Q - Q'$ ne saurait être influencé que faiblement par la valeur complémentaire, déduite des variations d'entropies.

C'est ce que vérifient, en effet, une multitude de comparaisons expérimentales, tirées des phénomènes de sub-

stitution entre les métalloïdes unis aux métaux, de substitution entre les métaux formant des composés salins, de substitution entre les acides, entre les bases, enfin de double décomposition.

Soient, par exemple, les couples de réactions des éléments halogènes sur les sels haloïdes, telles que

(1)	$Cl + MBr$	et	$Br + MCl$;
(2)	$Cl + MI$	et	$I + MCl$;
(3)	$Br + MI$	et	$I + MBr$.

Ces réactions peuvent être rapportées soit à l'état gazeux des éléments halogènes, soit à leur état solide; les sels ayant dans tous les cas l'état solide. Pour l'état gazeux des divers éléments halogènes, si les deux gaz antagonistes sont à la même pression et à la même température, ils ont le même volume, et la variation d'entropie peut être regardée comme négligeable : dès lors, la réaction sera déterminée par la différence $Q - Q'$, évaluée à la température actuelle, soit pour

(1)	$105700 - 99300 = 6400$,
(2)	$105700 - 87000 = 18700$,
(3)	$99300 - 87000 = 12300$.

La prévision des résultats se déduit donc des mêmes données, en tenant compte de l'entropie, qu'avec le principe du travail maximum.

Faisons maintenant un autre calcul, celui qui part de l'état solide des éléments au zéro absolu et qui envisage les effets successifs de l'échauffement sur chacun d'eux.

Calculons donc, pour chacun de ces systèmes, la chaleur de formation, au moyen de ses composants solides, et faisons ce calcul à deux températures inégales, telles que le zéro absolu et 473° (c'est-à-dire 200° centigrades), température à laquelle les changements d'état sont compensés, les trois éléments halogènes étant devenus gazeux.

Nous possédons toutes les données nécessaires pour les sels haloïdes, en admettant qne la chaleur spécifique du composé solide est égale à la somme de celles des composants solides, les unes et les autres étant indépendantes de la température entre les limites envisagées; hypothèse qui est vraie approximativement, et qui le demeure à un degré suffisamment exact dans le cas fort probable (d'après les analogies connues), où les faibles variations des chaleurs spécifiques seraient proportionnelles pour les trois sels haloïdes formés par un même métal.

Quant aux éléments eux-mêmes, on connaît les chaleurs spécifiques atomiques du brome dans ses trois états: solide (6,7 pour Br); liquide (9,0); et gazeux (4,4 à p. c.), d'après les expériences de Regnault; ainsi que les chaleurs de fusion à — 7°C. (Regnault, 1300^{cal}) et de volatilisation à + 58°C. (3500^{cal} d'après mes expériences). Les chaleurs spécifiques atomiques de l'iode dans les états solide (6,8) et liquide (13,7?), ainsi que les chaleurs de fusion à 113°C. (1500^{cal}), et de volatilisation à 176°C. (3000^{cal}?), ont été données par les expériences de Favre et Silbermann [1]; enfin on connaît la chaleur spécifique atomique du chlore gazeux (4,3 à p. c., d'après Regnault), ses points de fusion (— 75°C.) et d'ébullition (— 33°C.). Nous admettrons en outre que la chaleur spécifique atomique de l'iode gazeux est la même que celle du brome et du chlore sous le même état; la chaleur spécifique atomique du chlore solide, la même que celle du brome et de l'iode sous le même état; la chaleur spécifique atomique du chlore liquide et celle de l'iode liquide, les mêmes que celles du brome; la chaleur de fusion du chlore, la même que celles du brome et de l'iode, qui sont d'ailleurs à peu près les mêmes, ainsi qu'il arrive en gé-

---

[1] Ces expériences, exécutées avec le calorimètre à mercure, doivent être regardées seulement comme approximatives. Aussi ai-je cru devoir rectifier la chaleur spécifique liquide et la chaleur de volatilisation.

néral pour les éléments et composés similaires. Enfin nous admettrons la proportionnalité approchée entre les chaleurs de volatilisation et les températures absolues, comme il paraît résulter des travaux les plus modernes ([1]); ce qui donne, en prenant comme point de départ celle du brome, les valeurs suivantes : pour le chlore 2600; pour le brome 3500; pour l'iode 4800.

On voit par ces détails combien est grand le nombre des données physiques et chimiques nécessaires pour rendre possible l'exécution d'un calcul exact de l'entropie : peut-être même serait-il difficile de trouver un exemple général, autre que celui que j'envisage, qui se prête à un calcul complet. Afin de préciser davantage, rapportons les calculs aux trois sels de potassium solides.

K + I solide = KI solide dégage....		+ 80000^{cal}
K + Br solide = KBr solide »	....	+ 94200
K + Cl solide = KCl solide »	....	+ 102500 environ

En passant du zéro absolu à 473° absolu (200° C.), Cl absorbe

$$198 \times 6,7 + 1300 + 42 \times 9 + 2600 + 233 \times 4,3 = 6607 \text{ calories};$$

Br absorbe

$$266 \times 6,7 + 1300 + 65 \times 9 + 3500 + 142 \times 4,4 = 7792 \text{ calories};$$

I absorbe

$$386 \times 6,8 + 1500 + 63 \times 13,7 + 4806 + 24 \times 4,4 = 9894 \text{ calories}.$$

Il résulte de ces données pour la chaleur dégagée par la formation, depuis les éléments, des trois couples de systèmes suivants :

([1]) Cette relation ferait disparaître leurs différences dans le calcul de l'entropie. Il existe un certain nombre de relations analogues entre les chaleurs spécifiques et les autres données thermiques, relatives aux corps similaires en Chimie, relations qui ont le même effet compensateur.

	Au zéro. absolu.	Différence.	A + 473°.
Br + KCl.....	102500	8300	8300 — 1185
Cl + KBr.....	94200		
I + KCl.....	102500	22500	22500 — 3287
Cl + KI......	80000		
I + KBr.....	94200	14200	14200 — 2102
Br + KI......	80000		

Le calcul de la variation d'entropie de chaque couple, pris successivement au zéro absolu et à 473°, est plus compliqué, quoique facile à établir par des formules connues. On a, en effet, pour le chlore qui fond à 198° et bout à 240°, le calcul étant établi pour 473° (c'est-à-dire 200°C.),

$$6,7 \times \log \text{nép}\, 198 + \frac{1300}{198} + 9(\log \text{nép}\, 240 - \log \text{nép}\, 198) + \frac{2600}{240} + 4,3(\log \text{nép}\, 473 - \log \text{nép}\, 240) = 26,8.$$

De même pour le brome : 25,5; pour l'iode : 22,2. Nous admettrons toujours que la variation d'entropie est la même pour les trois sels solides : KCl, KBr, KI.

Ceci posé, lorsqu'on passe à 473° du système Cl + KBr au système Br + KCl, la chaleur correspondante à la variation d'entropie entre le zéro absolu et 473° sera représentée par la différence

$$(26,8 - 25,5 = 1,3) \times 473 = 615^{\text{cal}},$$

(au lieu de 1185).

Lorsqu'on passe du système Cl + KI au système I + KCl, la variation de chaleur correspondante sera représentée par $(26,8 - 22,2 = 6,6) \times 473 = 3122^{\text{cal}}$ (au lieu de 3287).

Enfin lorsqu'on passe du système Br + KI au système I + KBr, la variation de chaleur correspondante sera représentée par $(25,5 - 22,2 = 3,3) \times 473 = 1561^{\text{cal}}$ (au lieu de 2102).

On voit que, dans tous les cas, la chaleur correspondante à la variation de l'entropie, lorsqu'on passe d'un système à l'autre, quantité qu'il faut déduire de la chaleur de réaction pour obtenir la chaleur transformable en travail, est de l'ordre de grandeur de celle qu'il faut retrancher de la réaction rapportée à l'état solide : l'écart ne dépasse guère la moitié d'une grande calorie, écart qui peut même résulter de l'incertitude des nombreuses données expérimentales mises en œuvre; c'est-à-dire que la prévision déduite, soit du principe du travail maximum, soit du principe de l'entropie, est identique. Ce rapprochement subsiste d'ailleurs, avec des valeurs numériques presque égales, pour les températures plus élevées que 473°, tant que les sels ne changent pas d'état.

Il en est de même dans tous les cas de substitution, ou de double décomposition, envisagés en dehors des limites de dissociation et rapportés soit à l'état solide, soit à l'état gazeux et à volumes égaux pour les corps correspondants; mais à la condition de tenir compte de la totalité des composés susceptibles d'exister isolément dans les conditions des expériences; composés dont les équations schématiques des Ouvrages d'enseignement négligent une partie, quoiqu'ils interviennent dans les réactions réelles et, par conséquent, dans la Mécanique chimique. La multiplicité de ces composés est établie par des faits d'expérience, ainsi que leur état actuel de combinaison ou de dissociation; on ne saurait donc tirer de là aucun reproche pour les théories actuelles. En effet, il n'est pas moins nécessaire d'en tenir compte lorsqu'on applique la notion d'entropie : car cette notion, de même que le principe du travail maximum, suppose donnés tous les composés susceptibles d'exister, dans l'état même où ils sont constatables par expérience.

Il est entendu d'ailleurs que lorsque la transformation s'effectue *à température constante,* par des composés intermédiaires qui disparaissent à la fin, ceux-ci représen-

tent uniquement des mécanismes qui dirigent la réaction vers son accomplissement final, sans y introduire d'énergie utilisable et sans entrer dans le calcul de la perte totale d'énergie, accomplie lorsqu'on passe de l'état initial à l'état final : il n'y a pas lieu d'en tenir compte. C'est là un principe que j'ai posé dès le début de mes études; je l'ai employé pour mesurer des quantités réputées jusque-là inaccessibles à l'expérience, telle que la chaleur de formation des composés organiques : les applications que j'en ai faites ont, je crois, toujours satisfait à la condition fondamentale qui vient d'être rappelée. On peut vérifier le développement expérimental des faits et des raisonnements fondés sur ce principe dans mes recherches relatives aux actions dites de présence, spécialement étudiées sur les décompositions de l'eau oxygénée, sur les réactions du platine et sur les fermentations.

C'est surtout dans les cas de dissociation, exclus expressément des calculs et considérations qui précèdent, que l'entropie joue un rôle essentiel et introduit des prévisions qui échappent à l'énoncé primitif du principe du travail maximum. Il y a là, en effet, un côté fondamental de la question, développé depuis mes premières recherches de Mécanique chimique et dû aux travaux de MM. Gibbs et Helmholtz sur l'énergie non utilisable; il en est résulté tout un ordre de notions nouvelles.

Mais ce n'est pas une raison pour prétendre, comme on l'a fait parfois à la légère, nier l'importance et l'existence même des lois antérieures et constatées par l'observation des faits; alors que celles-ci ne sont nullement détruites, mais simplement modifiées dans une partie de leur interprétation et qu'elles demeurent indispensables pour l'intelligence générale des phénomènes. Le principe du travail maximum ne subit pas par là d'atteinte : qu'il s'agisse de Q, ou de $Q - T(S_a - S_b)$, ce sera toujours la considération de l'état final et de l'état initial qui déterminera la possibilité de la réaction directe, à la tempéra-

ture à laquelle on l'accomplit. Les découvertes des sciences expérimentales forment une chaîne continue; les faits et les relations positives établis aujourd'hui en Thermochimie ne sauraient être renversés; mais ils sont susceptibles d'être développés et perfectionnés indéfiniment par l'introduction de notions et de faits nouveaux; c'était la conclusion de mon *Essai de Mécanique chimique* (¹) : chacun doit désirer un semblable progrès et y applaudir.

SUR LES GAZ ISOMÉRIQUES AVEC LE PROPYLÈNE ET SUR LEURS SULFATES;

PAR M. BERTHELOT.

On sait qu'il existe deux corps répondant à la formule C^3H^6, lesquels représentent le cas d'isomérie le plus simple qui soit connu jusqu'ici parmi les corps gazeux; circonstance qui en fait un objet d'étude remarquable.

L'un d'eux est le propylène ordinaire, isolé pour la première fois en 1855, dans mes recherches sur la synthèse des alcools, et qui a fourni les éthers et l'alcool isopropyliques; l'autre est le triméthylène, obtenu par M. Freund dans ces dernières années, et qui fournit, suivant ce savant, les éthers et l'alcool propyliques normaux. D'après les mesures de chaleur de combustion (²), le propylène ordinaire serait le véritable homologue de l'éthylène, étant formé, à partir de ce corps, par addition de carbone et d'hydrogène, avec un dégagement normal de $+5^{Cal},2$; tandis que le triméthylène serait formé, au contraire, à partir de l'éthylène avec une absorption de $-2^{Cal},5$: il renferme donc par rapport au propylène un excès d'éner-

(¹) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 757.

(²) *Voir* mon Mémoire, exécuté en commun avec M. Matignon (*Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. XXX, p. 562).

gie, s'élevant à $+7^{Cal},7$: excès qui paraît incompatible avec la constitution cyclique attribuée au triméthylène.

Étant donnée la formation de l'alcool et des éthers propyliques normaux, au moyen du triméthylène, il semble cependant que ce dernier carbure serait le vrai homologue de l'éthylène. Mais il est possible que l'excès d'énergie du triméthylène, comparé à ses isomères, soit attribuable à une cause analogue à celle que nous avons signalée pour le térébenthène, comparé à ses isomères, le camphène et le terpilène, c'est-à-dire à l'existence de types à constitution mobile ([1]), transformables avec dégagement de chaleur en ces types fixes, les seuls que les formules actuelles puissent représenter.

Mais, avant de discuter cette dernière question, il est nécessaire de définir d'abord les composés nouveaux qui pourront servir à l'examiner. Ce sont les sulfates neutres des carbures d'hydrogène.

En effet, le propylène et le triméthylène sont tous deux absorbables à froid et immédiatement par l'acide sulfurique concentré. Pour définir la limite de l'absorption, j'emploie un poids connu, $0^{gr},500$ par exemple, ou un poids voisin, d'acide sulfurique pur, SO^4H^2, contenu dans une ampoule de verre mince, presque complètement remplie. On glisse l'ampoule dans une éprouvette séchée avec soin, puis remplie de mercure, disposée sur la cuve et assez longue pour donner lieu au phénomène dit du *marteau de mercure*. En secouant méthodiquement l'éprouvette, on finit par écraser l'ampoule entre le mercure et la paroi, ce qui répartit l'acide sulfurique sur une large surface.

Cela réalisé, on fait arriver peu à peu le carbure d'hydrogène sec dans l'éprouvette : il s'absorbe d'abord immédiatement, puis de plus en plus lentement; il faut attendre vingt-quatre heures, pour arriver à une satura-

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXIII, p. 544 et 562; 1891.

tion complète de l'acide, degré auquel l'absorption s'arrête complètement. Toute l'opération s'accomplit d'ailleurs sans élévation sensible de température, le poids d'acide étant très petit et la chaleur dégagée étant absorbée à mesure par le mercure : ce point est essentiel, si l'on veut éviter toute polymérisation du carbure.

Sulfate de triméthylène. — Dans ces conditions, j'ai observé avec le triméthylène une absorption de 480^{cc} (gaz non réduit), vers 18°, pour un gramme d'acide sulfurique : soit 880 volumes environ pour 1 volume de cet acide. Le gaz étant réduit à 0° et 0^{m},760, on en calcule le poids exact.

Voici les données d'une expérience :

1° 0^{gr},5273 d'acide sulfurique pur et bouilli ont été dissous dans l'eau et titrés par la baryte, ce qui a indiqué 0^{gr},520 d'acide réel, SO^4H^2; cet acide étant mêlé avec 0,0073 d'eau excédante, soit 1,4 centième;

2° 0^{gr},5112 du même acide, c'est-à-dire 0,5041 d'acide réel, ont absorbé 246^{cc} de triméthylène (volume brut).

Toute réduction faite et en admettant pour le gaz la densité théorique qui répond aux rapports $\frac{C^3H^6}{H^2}$, le poids absorbé s'élevait à 0^{gr},434.

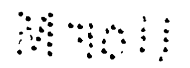
Entre le poids de triméthylène et le poids de l'acide réel, on trouve donc le rapport $\frac{434}{504,1}$.

En divisant le premier nombre par le poids moléculaire 42 et le second par 98, on obtient, pour le rapport inverse, la valeur $\frac{514}{1033}$, soit 1 : 2, c'est-à-dire

$$SO^4H^2 : 2C^3H^6.$$

L'absorption opérée en quelques minutes seulement s'élevait à 227^{cc}. Les 19 autres centimètres cubes ont exigé plusieurs heures. D'autres essais ont conduit aux mêmes rapports.

En ajoutant de l'eau refroidie à l'avance, soit 20 parties en poids pour 1 partie de l'acide initial, le produit se sépare sous la forme d'une huile pesante, éthérée, neu-



tre, sans que l'eau dissolve une proportion notable de matière; elle demeure à peu près neutre, au moins dans les premiers moments.

Le produit est le *sulfate neutre de triméthylène :* $SO^4(C^3H^7)^2$, ainsi qu'il résulte à la fois de la synthèse précédente et de la décomposition quantitative par la potasse, signalée plus loin.

Ce composé se forme, au moins partiellement, dès la première période de l'absorption; ce que j'ai constaté dans une expérience où 1 gramme d'acide sulfurique avait absorbé 234^{cc} de triméthylène, rapports voisins de

$$SO^4H^2 : C^3H^6,$$

c'est-à-dire voisins de la composition de l'acide triméthylsulfurique. Or, les deux composés, l'un neutre, l'autre acide, se forment simultanément dans ces conditions, comme je l'ai reconnu, d'une part, en précipitant le sulfate neutre de triméthylène par l'eau, et, d'autre part, en dosant le titre acide de la solution aqueuse correspondante, par l'eau de baryte.

Il résulte encore de ce dernier essai, comparé au premier, que l'acide triméthylsulfurique absorbe le triméthylène, en se changeant en sulfate neutre.

L'eau employée dans la proportion de 500 parties pour 1 de sulfate de triméthylène ne le dissout qu'en partie, et devient alors lentement acide, en formant d'abord l'acide propylsulfurique; lequel ne précipite pas les sels de baryum, si ce n'est qu'au bout d'un quart d'heure, ou davantage. Un contact de plusieurs semaines entre le sulfate de triméthylène et l'eau ne l'altère que faiblement. C'est donc un corps relativement stable.

Cependant, si l'on ne prévient pas toute élévation de température, soit pendant l'absorption initiale, soit lorsqu'on ajoute de l'eau au sulfate de triméthylène mélangé avec un excès notable d'acide sulfurique, ce sulfate est

détruit plus ou moins complètement et forme des polymères liquides. Ces observations sont essentielles dans la préparation des sulfates de carbures d'hydrogènes.

Le sulfate de triméthylène distille avec la vapeur d'eau. Mais, si on le chauffe à l'état isolé, il se décompose, avec production d'acide sulfureux, de matière charbonneuse et de liquides volatils, analogues aux huiles de vin.

La potasse le décompose lentement à 100°, en tube scellé : opération qui exige une dizaine d'heures pour être complète. Il se régénère ainsi uniquement de l'acide sulfurique et de l'alcool propylique. Le premier a été dosé sous la forme ordinaire (sulfate de baryte) ; le second, approximativement, en concentrant par des distillations fractionnées et les précipitant au moyen du carbonate de potasse cristallisé, suivant la méthode que j'ai coutume d'employer pour l'alcool éthylique. Les quantités obtenues ont répondu sensiblement aux rapports

$$SO^4H^2 : 2C^3H^8O.$$

Sulfate de propylène. — Le propylène ordinaire, sec, a été absorbé par l'acide sulfurique pur, avec des circonstances similaires au triméthylène, et suivant les mêmes rapports de poids. On a pris le plus grand soin pour éviter toute élévation de température pendant cette absorption. Elle s'opère plus vite qu'avec le triméthylène. En fait, j'ai observé que, vers 18°, un gramme d'acide réel absorbe 470 volumes de propylène ; soit, pour 1 volume d'acide, 860 volumes environ. L'expérience a été faite sur $0^{gr},1109$ d'acide sulfurique pur, renfermant $0^{gr},1095$ d'acide réel. Les rapports de poids trouvés ont été les suivants : $\frac{96}{109,5}$; ce qui donne pour les rapports moléculaires inverses, la valeur $\frac{112}{228}$, répondant à $SO^4(C^3H^7)^2$.

Le sulfate de propylène se sépare par l'addition d'eau, sous la forme d'une huile pesante, semblable au sulfate de triméthylène. Mais il est beaucoup moins stable. En

présence de l'eau, même à froid, il se dissout et disparaît au bout de quelques jours, en laissant surnager une partie du carbure polymérisé. Si l'on opère la dilution avec un acide saturé seulement à moitié ou au tiers, il faut refroidir à l'avance l'acide et l'eau, avant de les mélanger, et verser goutte à goutte l'acide dans un grand excès d'eau, en évitant toute élévation sensible de température. Autrement il se produit un dédoublement partiel, avec régénération d'acide sulfurique, d'alcool isopropylique et formation simultanée des polymères du propylène, qui surnagent.

On retrouve ici la moindre stabilité qui distingue les dérivés des alcools secondaires.

Sulfate d'isobutylène. — L'isobutylène, préparé au moyen de la réaction du chlorure de zinc sur l'alcool isobutylique, est absorbé par l'acide sulfurique pur, de la même manière que les propylènes. L'absorption est d'abord rapide; mais elle exige vingt-quatre heures pour devenir complète. Le rapport en poids entre le butylène absorbé à saturation et l'acide employé a été trouvé par expérience : 115,6, au lieu de 114,4; ce qui répond bien à $SO^4(C^4H^9)^2$. L'addition d'eau en excès précipite le sulfate, sous forme huileuse, et il se décompose en peu de jours, avec polymérisation avancée du carbure.

Il est probable que les isomères du butylène se comporteraient de la même manière.

Je rappellerai ici que l'amylène ordinaire se dissout immédiatement dans l'acide sulfurique concentré; mais, sous l'influence de l'élévation de température ainsi développée, la masse se transforme presque aussitôt en deux couches : l'une constituée par de l'acide sulfurique régénéré; l'autre, par du diamylène, la condensation polymérique du carbure dégageant plus de chaleur que son union primitive avec l'acide sulfurique. Ainsi les deux phénomènes consécutifs sont tous deux exothermiques, comme

il arrive en général dans les métamorphoses attribuées autrefois aux actions dites *de présence*.

Ces résultats établissent nettement la constitution des sulfates de triméthylène et de propylène et ils complètent à cet égard mes anciennes expériences sur la synthèse de l'alcool ordinaire, au moyen de l'éthylène, et de l'alcool isopropylique, au moyen du propylène ordinaire.

Rappelons que l'absorption de l'éthylène pur par l'acide sulfurique a lieu dans des conditions toutes différentes, cette absorption n'ayant lieu, comme je l'ai montré, que sous l'influence de chocs et d'une agitation extrêmement prolongée. Au contraire, elle est sensiblement nulle, ou plutôt de l'ordre de celle de l'eau, lors du contact immédiat. Cette absence de réaction apparente entre l'éthylène pur et l'acide sulfurique concentré avait été constatée par Liebig, il y a soixante ans, et il avait montré l'inexactitude des affirmations antérieures. Si, dans les expériences faites avant lui, on avait cru observer une absorption rapide de l'éthylène par l'acide sulfurique concentré, c'est en raison du mélange des vapeurs d'éther ordinaire, que l'on ne savait pas alors en séparer. Aussi ces observations erronées avaient-elles été éliminées dans les Traités classiques de Liebig et de Gerhardt. Mais les inexactitudes sont difficiles à faire disparaître des livres élémentaires : celles-ci n'ont pas tardé à reparaître. Quand les faits inexacts ont été effacés par des auteurs bien renseignés, souvent il arrive qu'ils ne tardent pas à être reproduits, soit dans des éditions nouvelles des auteurs plus anciens qui oublient de se rectifier, soit dans les compilations, qui regardent ces suppressions comme des omissions et reproduisent les erreurs d'autrefois, en croyant se compléter. Dans le cas de l'éthylène, elles ont été compliquées, en raison des confusions faites entre les réactions de l'acide sulfurique ordinaire et celles de l'acide fumant, lequel agit immédiatement sur l'éthylène, mais en formant

des composés d'un tout autre ordre. De là, dans l'histoire de la synthèse de l'alcool, des erreurs, qui ont été reproduites par mégarde dans plusieurs dictionnaires et autres ouvrages modernes.

RECHERCHES SUR LE TRIMÉTHYLÈNE ET SUR LE PROPYLÈNE ET SUR UNE NOUVELLE CLASSE DE CARBURES D'HYDROGÈNE; L'ISOMÉRIE DYNAMIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

Le triméthylène et le propylène, gaz isomériques répondant à la formule C^3H^6, diffèrent par leur chaleur de formation depuis les éléments, carbone (diamant) et hydrogène, soit $-9^{Cal},4$ pour le propylène et $-17^{Cal},1$ pour le triméthylène [1], c'est-à-dire un excès d'énergie de $+7^{Cal},7$ en faveur de ce dernier. Ils forment d'ailleurs des composés isomériques : bromures, sulfates, alcools, etc. Mais la chaleur de formation de ces derniers, depuis les éléments, est au contraire bien plus voisine et presque la même, conformément à une loi générale que j'ai signalée pour les corps isomères de même fonction chimique, tandis qu'il en est autrement des deux carbures isomères générateurs. Avant de discuter ces résultats généraux, donnons le détail des expériences qui constatent les relations précédentes.

Formation du bromure de propylène. — On dirige un courant régulier de propylène pur dans un tube long et étroit contenant du brome, sous une couche d'eau; le tout a été pesé à l'avance, puis immergé dans un calorimètre. Un petit tube également pesé, renfermant de la potasse solide, mouillée à sa partie inférieure, est placé à

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXX, p. 560-564.

la suite, en dehors du calorimètre, de façon à recueillir les vapeurs de brome entraînées.

Dans ces conditions, le propylène est absorbé complètement, ou à peu près, par le brome; son poids est donné par la pesée finale du tube à brome; il convient d'y ajouter les quelques milligrammes d'augmentation de poids du tube à potasse solide consécutif, représentant la vapeur de brome entraînée, dont la vaporisation introduit une légère correction dans le calcul thermique.

Nous avons ainsi la chaleur dégagée par l'union du propylène avec le brome. Cette chaleur elle-même se compose de deux parties, savoir : la chaleur de formation du bromure de propylène, quantité principale, et la chaleur dégagée par l'union de ce bromure avec l'excès de brome, quantité secondaire. On évalue cette dernière et on la déduit, d'après des expériences directes, exécutées en mélangeant le bromure de propylène pur avec diverses proportions de brome pur; je donnerai tout à l'heure ces dernières.

En définitive, j'obtiens, à 15°,3.

$$C^3H^6 \text{ (propylène)} + Br^2 \text{ liquide} = C^3H^6Br^2 \text{ liquide} : +29^{Cal},1.$$

Ce nombre se rapporte entièrement à la combinaison; les phénomènes de substitution étant insignifiants dans ces conditions, comme je l'établirai plus loin.

Le nombre obtenu est presque identique avec celui que j'avais observé, il y a quelques années (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. IX, p. 296; 1876), pour l'éthylène (1)

$$C^2H^4 \text{ (éthylène)} + Br^2 \text{ liquide} = C^2H^4Br^2 \text{ liquide} : +29^{Cal},8;$$

ce qui montre que le propylène est bien l'homologue de l'éthylène; ainsi qu'il résulte d'ailleurs des chaleurs de

(1) Voir LOUGUININE, *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 1198 (1893) pour les carbures liquides à poids moléculaires plus élevés, de constitution diverse.

formation de ces deux gaz, offrant la différence normale de $+5^{Cal},2$, et de l'ensemble de leurs propriétés.

Formation du bromure de triméthylène. — L'expérience a été conduite de la même manière. Elle est beaucoup plus délicate, l'absorption du triméthylène par le brome n'étant pas instantanée; de telle façon que, dans le même temps et les mêmes conditions, le poids de triméthylène absorbé était à peu près le quart de celui du propylène. Un volume notable échappait à la réaction, en entraînant du brome, qui était absorbé aussitôt par la potasse et pesé ([1]). Le poids exact du triméthylène combiné était dès lors connu avec exactitude; mais l'expérience avait une durée plus considérable que la précédente.

La chaleur de vaporisation du brome volatilisé et la chaleur dégagée par l'union du brome en excès avec le bromure de triméthylène ont été, l'une calculée, l'autre mesurée, comme plus haut, et déduites.

En définitive, j'obtiens, à 14°,6 :

$$C^3H^6\text{ (triméthylène)} + Br^2\text{ liquide} = C^3H^6Br^2\text{ liquide} : +38^{Cal},5;$$

valeur qui l'emporte de $+9^{Cal},4$ sur la chaleur de formation du bromure de propylène, et de $9^{Cal},2$ sur celle du bromure d'éthylène.

On reviendra sur ce grand excès thermique.

Perbromures de propylène et de triméthylène. — On a mesuré dans le calorimètre la chaleur dégagée, lorsqu'on ajoute le brome pur, par équivalents successifs, avec le bromure de propylène et avec le bromure de triméthylène pur; ce qui n'offre point de difficulté.

([1]) Ce poids est, en somme, assez faible, et j'ai vérifié, en dissolvant la potasse dans l'eau, que le poids du bromure de triméthylène formé en dehors du calorimètre ne pouvait pas être estimé, d'après le volume de la gouttelette visible, à plus d'un milligramme : ce qui s'explique en raison de la lenteur de sa formation. Il est donc négligeable.

Voici les résultats observés :

Propylène.

					C
$C^3H^6Br^2$ liquide + Br liquide					+ 0,522
On ajoute.....	$+ 2^e Br$	+ 0,350	c.-à-d.	Br^2	+ 0,872
»	$+ Br^2$	+ 0,525	c.-à-d.	Br^4	+ 1,397
»	$+ Br^2$	+ 0,254	c.-à-d.	Br^6	+ 1,661

Triméthylène.

					C
$C^3H^6Br^2$ liquide + Br liquide					+ 0,592
On ajoute.....	+ Br	+ 0,418	c.-à-d.	Br^2	+ 1,010
»	$+ Br^2$	+ 0,557	c.-à-d.	Br^4	+ 1,567
»	$+ Br^2$	+ 0,485	c.-à-d.	Br^5	+ 2,052

J'opérais chaque fois sur une trentaine de grammes de ces bromures, exactement pesés et contenus dans un petit ballon.

Il résulte de ces chiffres que l'union du brome avec les bromures de propylène et de triméthylène dégage de la chaleur : aussi importe-t-il, dans ce genre d'expériences, soit d'opérer à équivalents strictement égaux, soit de tenir un compte exact de l'action exercée par un excès de l'un des corps mis en présence; *a fortiori,* si l'on avait recours à un dissolvant commun, tel que chlorure de carbone, composé bromé, ou autre.

J'ai déjà observé ce dégagement de chaleur avec l'éther bromhydrique ou bromure d'éthyle (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIII, p. 223) :

Par exemple, $C^2H^5Br + Br^2$ dégage : $+ 3^{Cal},0$.

Ces phénomènes ne sont pas dus à des substitutions. En effet, après avoir fait agir Br^6 sur les deux $C^3H^6Br^2$, à froid, j'ai séparé le brome libre, au moyen d'une solution aqueuse d'acide sulfureux, et j'ai retrouvé, en opérant sur la totalité :

Bromure de triméthylène...	$31^{gr},6$ au lieu de $31^{gr},7$ initial.
Bromure de propylène......	$30^{gr},6$ au lieu de $31^{gr},0$ »

Le poids de ces bromures n'avait donc pas varié sensiblement; sauf une légère perte attribuable au transvase-

ment et à l'action dissolvante de l'eau. S'il y avait eu substitution, il y aurait eu, au contraire, une augmentation de poids plus ou moins considérable.

Les effets observés sont donc bien attribuables à la formation de perbromures d'éthyle, de propylène, de triméthylène, comparables aux perbromures d'hydrogène ou de potassium, ainsi qu'au periodure cristallisé de potassium, composés analogues dont j'ai signalé à plusieurs reprises l'existence et mesuré la chaleur de formation. Tous ces composés sont d'ailleurs en partie dissociés et ils doivent encore être rapprochés du bromure d'oxyde d'éthyle, combinaison cristallisée bien connue, formée de même par addition directe.

En ce qui touche l'action du brome sur les bromures de propylène et de triméthylène, on remarquera que la chaleur dégagée est très voisine, avec ces deux corps, pour une même addition de brome; le bromure de triméthylène dégage toutefois un peu plus de chaleur que le bromure de propylène : circonstance qui tient peut-être à ce que la tension de vapeur du mélange est diminuée davantage, en raison du point d'ébullition plus élevé du bromure de triméthylène (+165° au lieu de 141°,5). Mais c'est assez parler de cet ordre de composés secondaires.

Formation du sulfate de propylène. — J'ai préparé ce corps en faisant absorber le propylène par l'acide sulfurique concentré, placé au fond d'un tube immergé dans le calorimètre. Une petite toile de platine enroulée et plongée dans l'acide sulfurique le répartissait sur une surface plus grande, afin de faciliter l'absorption. J'opérais sur des poids d'acide voisins de 1^{gr}, dans le but de me rapprocher autant que possible de la saturation.

Malgré ces précautions, l'absorption s'effectue moins bien dans ces conditions que dans une éprouvette sur le mercure, et il n'a pas été possible de saturer entièrement l'acide, ni même de dépasser pratiquement une demi-saturation : $C^3H^6 + SO^4H^2$; ce qui répond à un mélange de

sulfate neutre (précipitable par l'eau) et d'acide propylsulfurique, avec l'excès d'acide sulfurique non saturé.

Ces conditions peuvent conduire à des conclusions valables pour la comparaison des deux carbures, pourvu que l'on observe des rapports de poids identiques entre l'acide et le carbure d'hydrogène. La différence entre la chaleur dégagée par des proportions fort inégales d'acide et de propylène n'est pas, d'ailleurs, bien considérable, ainsi qu'il résulte des nombres ci-dessous :

$C^3H^6 + SO^4H^2$ liquide, a dégagé.. $+16^{Cal},5$
$2C^3H^6 + 3SO^4H^2$ liquide.......... $+16^{Cal},7 \times 2 = 33^{Cal},4$

Dans mes anciennes expériences, faites en 1876, *avec un grand excès* d'acide sulfurique (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. IX, p. 336) j'avais trouvé pour C^3H^6 absorbé : $+17^{Cal},0$.

J'avais également reconnu que, cette absorption étant rapportée par le calcul à l'acide étendu d'eau (lequel ne l'absorbe pas directement),

$C^3H^6 + SO^4H^2$ étendu, dégage......... $+16^{Cal},7$

nombre presque identique à celui qui répond à l'éthylène; car, d'après mes mesures :

$C^2H^4 + SO^4H^2$ étendu, dégage......... $+16^{Cal},9$

Il prouve encore que la chaleur dégagée par la dilution et la dissolution, dans un excès d'eau, des produits de la réaction du propylène sur l'acide sulfurique pur, doit être faible ou nulle (abstraction faite de l'action de l'eau sur l'excès d'acide sulfurique non combiné); ce qu'a confirmé, en effet, une expérience exécutée sur l'acide entièrement saturé de propylène.

Formation du sulfate de triméthylène. — J'ai fait absorber le triméthylène par l'acide sulfurique pur, dans les mêmes conditions que le propylène, et en opérant de même au sein du calorimètre. L'absorption est plus lente qu'avec le propylène; moitié plus lente, à peu près, au-

tant qu'il est possible de comparer les phénomènes. Aussi a-t-il été impossible d'arriver à la limite de neutralisation. J'ai obtenu

$2C^3H^6 + 3SO^4H^2$ liquide..... $+25,5 \times 2 = 51,0$
$C^3H^6 + 3SO^4H^2$ liquide...... $+26,2$

On voit que le nombre observé, pour un même poids de carbure, ne varie pas beaucoup avec les proportions d'acide employées.

On peut comparer les chiffres mesurés avec les deux gaz, pour les mêmes proportions relatives, telles que

$$2C^3H^6 + 3SO^4H^2.$$

J'ai trouvé, pour C^3H^6 absorbé :

Propylène.	Triméthylène.
+16,7	+25,5

Le triméthylène l'emporte encore sur le propylène, et cela de $+8^{Cal},8$.

En résumé, j'ai obtenu les chiffres suivants :

	Triméthylène.	Propylène.	Différence.
	Cal	Cal	Cal
Chaleur de formation par les éléments...........	−17,1	−9,4	−7,7
Union avec Br^2 liquide...	+38,5	+29,1	+9,4
Union avec SO^4H^2 liquide.	+25,5	+16,7	+8,8
Union avec H^2O........	+26,7 (1)	+16,5 (2)	+10,2

(1) D'après la chaleur de combustion de l'alcool propylique normal donnée par M. Louguinine (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI; p. 140).

(2) D'après mes propres données sur la formation de l'alcool isopropylique (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. IX, p. 336).

La chaleur de formation de l'alcool éthylique liquide, avec l'éthylène gazeux et l'eau liquide, serait :

D'après les données déduites de la formation de l'acide iséthionique (même recueil, p. 328) : $+16^{Cal},9$;

D'après mes déterminations les plus récentes des chaleurs de combustion : $+15^{Cal},7$.

Ces valeurs sont voisines de celles observées pour l'hydratation du propylène.

On voit par ces chiffres que la transformation du triméthylène et du propylène en combinaisons isomériques donne lieu à des dégagements de chaleur très inégaux et qui diffèrent deux à deux de 8^{Cal} à 10^{Cal}; c'est-à-dire sensiblement comme valeur numérique, quoique en sens inverse, de la même quantité de chaleur que la formation du triméthylène et du propylène eux-mêmes, au moyen des éléments. L'excès d'énergie du triméthylène, comparé au propylène, ne subsiste donc pas dans les combinaisons parallèles de ces deux carbures; cet excès se perd dans l'acte de combinaison, sans que les produits cependant deviennent identiques. Mais les produits isomériques possèdent des chaleurs de formation presque égales, à partir des éléments.

En effet, soient les bromures, on a :

$$C^3(\text{diamant}) + H^6 + Br^2(\text{liq.}) = C^3H^6Br^2(\text{liq.}).$$

Triméthylène..................	$+21^{Cal},4$
Propylène....................	$+19^{Cal},7$

Soient les sulfates (dissous dans l'acide sulfurique) :

$$2(C^3 + H^6) + 3SO^4H^2\text{liq.} = 2SO^4(C^3H^7)^2 + 2SO^4H^2.$$

Triméthylène.........	$+8,4 \times 2 = 16^{Cal},8$
Propylène............	$+7,3 \times 2 = 14^{Cal},6$

Soient enfin les alcools

$$C^3 + H^8 + O = C^3H^8O \text{ liquide.}$$

Alcool normal (dérivé du triméthylène)............	$+78^{Cal},6$
Alcool isopropylique (dérivé du propylène) d'après la chaleur de combustion de M. Louguinine..........	$+80^{Cal},6$
Le même, d'après la transformation du propylène en acide isopropylsulfurique (1)...................	$+76^{Cal},5$

Si l'on ajoute que la formation des combinaisons similaires dégage à peu près les mêmes quantités de chaleur,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX; p. 312 et 336.

soit avec le propylène, soit avec l'éthylène, on voit que le triméthylène offre quelque chose de tout spécial dans sa constitution : il est placé en dehors des séries homologues étudiées jusqu'à ce jour, dont le distingue l'énergie toute spéciale emmagasinée dans sa formation.

J'ai déjà signalé, dans un travail exécuté avec M. Matignon (1), des relations analogues entre le térébenthène et ses isomères, le camphène, le citrène, tous carbures représentés par la formule $C^{10}H^{16}$.

La chaleur de formation du térébenthène liquide par les éléments est, en effet, égale à $+4^{Cal},2$;

Tandis que celle du citrène liquide s'élève à $+21^{Cal},7$,

Et celle du camphène cristallisé à $+27^{Cal},2$, soit, à l'état liquide, vers 25^{Cal}.

Le térébenthène renferme donc, par rapport à ses isomères, un excès d'énergie équivalent à $+18^{Cal}$ ou à $+20^{Cal}$.

Or, cet excès, circonstance remarquable, se perd dans la combinaison parallèle des trois corps avec le gaz chlorhydrique.

				Cal
Térébenthène ...	$C^{10}H^{16}$liq. +	HCl gaz	$= C^{10}H^{17}Cl$ solide...	$+38,9$
Camphène.......	$C^{10}H^{16}$liq. +	HCl	$= C^{10}H^{17}Cl$ sol. env..	$+19,0$
Citrène.........	$C^{10}H^{16}$liq. +	HCl	$= C^{10}H^{17}Cl$ liq......	$+18,7$
»	»	+ 2HCl	$= C^{10}H^{18}Cl^2$ crist...	$+20,1\times 2$

Le térébenthène dégage, en s'unissant à un équivalent d'acide chlorhydrique pour former un chlorhydrate, 17^{Cal} à 20^{Cal} de plus que les carbures isomères; chiffre fort voisin de l'excès d'énergie qui le distingue de ces carbures.

Il en résulte que la chaleur de formation des chlorhydrates isomériques par les éléments

$$C^{10}(\text{diamant}) + H^{17} + Cl = C^{10}H^{17}Cl$$

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXIII, p. 538.

est à peu près la même :

		Cal
Soit pour le térébenthène (composé cristallisé)....		+65,1
pour le camphène	»	+64,5
pour le citrène (composé liquide)............		+62,4

Le térébenthène possède donc une constitution essentiellement différente de celle de ses isomères. Son excès d'énergie, aussi bien que celui du triméthylène, se dissipe dans la formation des combinaisons et autres dérivés; c'est-à-dire, remarquons-le bien, dans la formation des corps sur lesquels les chimistes ont coutume de s'appuyer pour construire leurs formules actuelles, dites de constitution, soit dans le plan, soit dans l'espace.

En raison de cette circonstance, je crois qu'il est permis de regarder le triméthylène et le térébenthène comme répondant à des types tout nouveaux, caractérisés par leur mobilité et leurs réserves d'énergie : ce sont des isomères dynamiques. Leur constitution est précisément inverse de celle des carbures cycliques, auxquels on a assimilé à tort le triméthylène. En effet, un carbure cyclique possède une capacité de saturation moindre que ses isomères, phénomène qui équivaut à la formation d'une combinaison, c'est-à-dire à une perte d'énergie. Pour rompre l'anneau, il faut restituer cette énergie : par conséquent, le carbure cyclique doit posséder une chaleur de combustion moindre que son isomère, c'est-à-dire une chaleur de formation plus considérable. J'ai établi cette relation en fait par diverses expériences, notamment par l'étude des chaleurs de formation de la benzine, comparée au dipropargyle. Or, c'est la relation contraire qui caractérise le triméthylène comparé au propylène. Mais il est remarquable de voir que cet excès d'énergie disparaît dans la formation des combinaisons parallèles.

Peut-être doit-on en rapprocher encore certains carbures, tels que les polymères liquides de l'acétylène, formés sous l'influence de l'effluve électrique, et qui se dé-

composent d'une façon explosive par un léger échauffement. Il y a toute une classe de composés susceptibles d'exister même dans l'état gazeux et qui jouent un rôle dans la Physiologie végétale : une étude approfondie en multipliera, sans doute, le nombre et l'importance.

RECHERCHES SUR LA PHÉNYLHYDRAZINE. ACTION DE L'OXYGÈNE ET ACTION DE L'EAU; FORMATION DES SELS;

PAR M. BERTHELOT.

Ayant eu occasion, dans ces derniers temps, d'employer la phénylhydrazine dans mes recherches de Physiologie végétale, j'ai fait diverses observations qui me paraissent mériter d'être signalées, en raison de leur application à l'usage de ce précieux réactif. Elles sont relatives à l'action de l'oxygène libre, qui en dégage de l'azote à froid, réaction exceptionnelle et du plus haut intérêt; à l'action de l'eau; enfin à la formation des combinaisons salines, qui donne lieu à des observations dignes de remarque pour la Statique chimique.

I. — Action de l'oxygène.

La phénylhydrazine, exposée au contact de l'air, ne tarde pas à jaunir et à s'altérer. Cette altération est plus manifeste encore lorsqu'on opère sur les dissolutions de la phénylhydrazine dans l'eau pure, ou dans les acides : les dissolutions brunissent bientôt et déposent une matière insoluble. Mais l'altération n'a pas lieu lorsqu'on opère dans une atmosphère absolument exempte d'oxygène ou de gaz oxydant. En raison de ces circonstances, le réactif doit toujours être employé à l'état frais.

J'ai étudié de plus près cette oxydation, en opérant en présence d'un volume d'oxygène exactement mesuré, soit à froid, soit à 100°; dans ce dernier cas, en ballons scellés. L'hydrazine phénylée était pesée exactement et employée soit pure et anhydre, soit dissoute dans une proportion équivalente d'acide chlorhydrique étendu, c'est-à-dire à l'état de chlorhydrate :

$$C^6H^8Az^2.HCl;$$

ce dernier tantôt pur, tantôt mélangé avec son équivalent d'acétate de soude, tel qu'on a coutume de l'employer dans les réactions. La liqueur employée contenait $\frac{1}{3}$ d'équivalent de phénylhydrazine par litre, dans mes essais.

C'est pour le dernier cas que l'action est la plus nette. Lorsqu'elle est poussée jusqu'à son terme, à 100°, — ce qui exige une douzaine d'heures, — elle donne lieu à l'absorption d'un atome d'oxygène et au dégagement d'un atome d'azote, de telle sorte que le volume gazeux ne change pas.

Les mêmes rapports de volumes s'observent pendant toute la durée de l'expérience; ils ont été obtenus également avec une action poussée seulement à la moitié de sa limite, poussée au tiers, et même seulement au sixième; dernier essai qui a été réalisé à froid, vers 15°, dans l'espace d'un jour.

Voici le détail des expériences.

I. *Chlorhydrate de phénylhydrazine et oxygène.* — On a pris $10^{gr},80$ de phénylhydrazine liquide, $C^6H^8Az^2$, c'est-à-dire $\frac{1}{10}$ de molécule, on les a dissous dans 100^{cc} d'une solution normale renfermant $36^{gr},5$ d'acide chlorhydrique HCl au litre et on a complété 200^{cc}.

D'autre part, on a préparé une solution renfermant 1 équivalent $= 82^{gr}$ d'acétate de soude, $C^2H^3NaO^2$, au litre, et on a mélangé 100^{cc} de cette liqueur avec 200^{cc} de la précédente. Le mélange renferme, comme il a été dit, 1 molécule d'alcali dans 3 litres.

On a introduit 15^{cc} de cette liqueur dans un ballon à col étranglé contenant 155^{cc} d'air, immergé dans de l'eau à une température donnée (15°) et sous une pression connue ($0^{mm},749$).

On a scellé le ballon d'un trait de chalumeau; puis on l'a chauffé à 100°, pendant une dizaine d'heures.

A ce moment, la pression atmosphérique se retrouvait la même, et on a ramené la température du gaz à 15°, en immergeant le ballon dans l'eau. Puis on l'a enlevé rapidement, en saisissant le col avec une pince de bois, et on a plongé la pointe effilée sous le mercure; on l'a écrasée ensuite avec une pince à mors. Le niveau du mercure s'est trouvé le même dans l'eau et dans l'intérieur du ballon : ce qui montre qu'il n'y avait aucune variation sensible de volume, résultant des réactions accomplies.

Cela fait, le gaz a été transvasé dans une cloche graduée et l'on a constaté par l'analyse qu'il ne contenait plus trace d'oxygène. Son volume n'a pas été modifié d'ailleurs par l'introduction d'un volume d'eau égal au cinquième environ de celui du gaz : ce qui exclut la présence, à dose notable, d'un gaz soluble dans l'eau, tel que le protoxyde d'azote. Il ne s'était pas non plus formé de gaz inflammable, ni de bioxyde d'azote.

Il résulte de ces mesures que l'oxygène contenu dans les 155^{cc} d'air, soit 32^{cc}, a été remplacé par un volume précisément égal d'azote.

Si nous comparons ce dernier volume au poids de phénylhydrazine employé, il est facile de voir que $C^6H^8Az^2$ a absorbé environ $\frac{2}{5}O$; mais, l'oxygène ayant entièrement disparu, on ne saurait admettre que la réaction ait atteint son terme.

II. Une réaction similaire a été exécutée, à la température ordinaire, sur les mêmes volumes relatifs, dans une éprouvette placée sur le mercure. Au bout d'un jour, vers 15°, le volume (réduit) n'avait éprouvé aucun chan-

gement : l'oxygène était absorbé seulement en partie, près de la moitié ayant disparu, et ayant été remplacé par un volume égal d'azote. Tout calcul fait, $C^6H^8Az^2$ avait absorbé $\frac{1}{6}$ O, dans ces conditions.

III. J'ai répété l'expérience dans un ballon très mince, jaugé à l'avance (180^{cc}), en y introduisant une ampoule scellée qui contenait $0^{gr},6038$ de phénylhydrazine liquide et $11^{cc},1$ d'eau, contenant le poids exactement équivalent d'acide chlorhydrique.

On a ensuite étranglé le col du ballon. On l'a rempli d'oxygène pur, par déplacement, en le maintenant immergé dans l'eau, à une température connue ; puis on l'a scellé d'un trait de chalumeau et on a brisé l'ampoule par choc.

On a chauffé le ballon au bain-marie pendant une douzaine d'heures ; puis on l'a ramené à la température et on a ouvert la pointe sous le mercure. La pression extérieure n'avait pas varié sensiblement et le niveau du mercure est demeuré le même dans le col du ballon et dans la cuve. On a recueilli la totalité du gaz et on l'a mesurée exactement ; puis on a dosé l'oxygène et l'azote qu'il contenait. Cette fois, en effet, l'oxygène se trouvait en excès.

Le volume initial du gaz (humide) est connu d'après le jaugeage du ballon, en en retranchant de ce dernier le volume de la phénylhydrazine et celui de l'acide. D'autre part, il est facile de calculer, d'après l'analyse finale, le poids de l'oxygène absorbé et le poids de l'azote dégagé.

Le volume réduit de l'oxygène absorbé a été trouvé égal à	59^{cc}
» l'azote dégagé »	60^{cc}

Le poids du premier est dès lors...........	$84^{gr},3 : 16 = 5,27$
» second »	$75,2 : 14 = 5,37$
D'ailleurs le poids de la phénylhydrazine...	$603,8 : 108 = 5,59$

Les nombres atomiques sont entre eux très sensiblement comme 1 : 1 : 1.

IV. Une expérience similaire a été exécutée avec un poids à peu près double de phénylhydrazine, soit 1gr,282, et mis en présence d'une dose strictement équivalente d'acide chlorhydrique; on opérait toujours en présence de l'oxygène pur et dans un ballon de capacité donnée (155cc).

Le ballon avait été chauffé simultanément avec celui du n° III, dans le même bain-marie et pendant le même nombre d'heures.

Le volume réduit de l'oxygène absorbé a été trouvé égal à		58cc
» l'azote dégagé	»	58cc

Ce sont sensiblement les mêmes volumes que dans l'expérience précédente, quoique le poids de la phénylhydrazine fût double. Mais cette fois l'action était encore loin de son terme.

V. Expérience semblable avec un poids de phénylhydrazine 2 fois $\frac{1}{2}$ égal à celui du n° III, soit 1gr,5131, renfermé dans un ballon de 150cc et avec une dose d'acide chlorhydrique étendu équivalente au poids de l'alcali. Le ballon a été chauffé simultanément avec les deux précédents.

Le volume réduit de l'oxygène absorbé a été trouvé égal à 55cc: et le volume de l'azote dégagé a été trouvé également de 55cc exactement.

L'égalité entre le volume de l'azote dégagé et le volume de l'oxygène absorbé, pendant le même temps et dans des conditions de chauffage identiques, se maintient dans toutes ces expériences; l'absorption de l'oxygène étant sensiblement la même dans le même temps, sauf de petites différences, tenant à la diversité des surfaces absorbantes. Mais cette absorption répond à un degré fort inégal d'avancement de la réaction, laquelle était sensiblement accomplie dans l'expérience III; tandis qu'elle n'était qu'à moitié de son terme dans l'expérience IV, et aux deux cinquièmes dans l'expérience V : dans ces trois expériences, il subsistait un excès d'oxygène. Quand l'absorption totale de l'oxygène a

eu lieu (I), les mêmes rapports ont été observés entre ce gaz et l'azote. Les mêmes également, dans une réaction non terminée, exécutée à la température ordinaire (II).

Dans ces conditions diverses et pour toute la durée de la réaction, celle-ci répond donc aux rapports que voici : $C^6H^8Az^2,HCl$ étendu absorbe O et dégage Az.

Il se sépare de toutes les liqueurs un composé huileux, qui répond aux propriétés de la diphénylhydrazine, $C^{12}H^{12}Az^2$: toutefois l'analyse n'en a pas été faite. Sa formation explique bien la réaction observée :

$$2C^6H^8Az^2 + O^2 = C^{12}H^{12}Az^2 + Az^2 + 2H^2O.$$

VI. La *phénylhydrazine pure et anhydre*, renfermée dans un ballon scellé avec de l'oxygène et chauffée à 100°, se décompose d'une manière différente. Elle a absorbé, dans les mêmes conditions, une dose d'oxygène voisine d'un atome, et elle a dégagé un volume d'azote qui surpassait de moitié celui de l'oxygène.

Un premier essai a été exécuté avec $0^{gr},5965$ de phénylhydrazine, dans un ballon jaugeant 212^{cc} et rempli d'oxygène; le ballon a été chauffé à 100° pendant 6^h. Ce ballon, ouvert sur le mercure, dégageait un volume de gaz notable, répondant à un excès de pression intérieure, attribuable à l'excès d'azote produit par la réaction : en raison de cette perte imprévue, le dosage complet de ce gaz n'a pas été fait.

Dans le second essai, on a opéré avec $1^{gr},2795$ de phénylhydrazine dans un ballon de 170^{cc}. On s'est arrangé pour recueillir la totalité du gaz, à la fin de l'expérience. Le volume brut du gaz recueilli s'élevait à 240^{cc}. Toute réduction faite, le volume d'oxygène absorbé était 128^{cc}, soit $0^{gr},183$, et celui de l'azote dégagé 193^{cc}, soit $0^{gr},242$.

Les rapports atomiques entre la phénylhydrazine, l'oxygène et l'azote, dans cet essai, sont 1 : 0,965 : 1,47. Le résultat se rapproche par là d'une élimination totale de l'azote, probablement par suite de la formation de

produits de plus en plus condensés, produits résineux, insolubles dans l'eau et incristallisables.

La décomposition par oxydation directe de la phénylhydrazine pure, ou dissoute dans l'eau, ou bien dissoute dans les acides étendus d'eau, se manifeste de même par un dégagement continu de bulles d'azote, faciles à observer, soit à froid, soit dans le cours des distillations de cet alcali.

La phénylhydrazine ne réagit pas sur l'oxyde de carbone, ni à froid, ni à 100°.

Elle n'attire pas sensiblement l'acide carbonique de l'air.

II. — Action de l'eau. — Phénomènes de partage.

La réaction entre l'eau et la phénylhydrazine donne lieu, d'une part, à la formation d'un hydrate dont il va être question; d'autre part, à des phénomènes de partage intéressants, au point de vue des équilibres qui s'établissent entre deux corps réciproquement solubles dans l'autre, sans cependant se dissoudre en toutes proportions. Nous avons déjà traité ce sujet, M. Jungfleisch et moi (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 396). Je vais résumer en quelques mots mes observations sur la phénylhydrazine.

Si l'on ajoute la phénylhydrazine dans l'eau en excès, vers 20°, elle s'y dissout d'abord complètement et tant que sa proportion ne surpasse pas 8 centièmes environ du poids de l'eau.

Réciproquement, la phénylhydrazine dissout l'eau, tant que le poids de celle-ci ne surpasse pas 40 à 45 centièmes du poids du premier liquide. Quand les proportions relatives sont comprises en dehors de ces deux limites, il se forme deux couches, contenant chacune de l'eau et de la phénylhydrazine. Si l'on élève la température, la phénylhydrazine dissout une quantité d'eau croissante et finit par s'y mélanger en toutes proportions. Mais, pendant le refroidissement, il se reforme deux couches.

On peut séparer l'eau contenue dans chacune de ces deux couches, en y ajoutant des fragments de potasse solide qui s'emparent de l'eau et laissent surnager la phénylhydrazine.

III. — Hydrate de phénylhydrazine.

La phénylhydrazine pure attire l'humidité de l'air : quelques gouttes placées au fond d'un verre sont susceptibles de cristalliser au bout de quelques heures en beaux cristaux lamelleux, pourvu que la température ambiante soit inférieure à 22°. Tantôt la cristallisation a lieu spontanément, tantôt elle exige le contact d'un cristal déjà formé. On obtient également ces cristaux, si l'on sature d'eau la phénylhydrazine, en y ajoutant, par exemple, un peu moins de la moitié de son volume d'eau et en abandonnant la liqueur dans une assiette à l'évaporation spontanée : le tout se change en magnifiques cristaux brillants et incolores au moment de leur apparition, mais qui ne tardent pas à jaunir sur les bords, puis à prendre une teinte orangée, par suite de leur oxydation lente. Cependant la masse principale subsiste pendant plusieurs jours et même plusieurs semaines. Si la température ambiante s'élève au-dessus de 24°, ils se liquéfient, et ce liquide subsiste à plus basse température, à moins qu'on ne le mette au contact d'un cristal déjà formé.

Ces cristaux fondent à $+24°,1$.

Ils paraissent avoir été confondus jusqu'ici avec la phénylhydrazine anhydre, à laquelle on attribue, dans les Traités, un point de fusion de 23°. En réalité, elle fond à $+17°,5$.

On obtient du premier coup l'hydrate de phénylhydrazine, en ajoutant à 10^{cc} de la base anhydre $0^{cc},9$ d'eau : l'eau s'y dissout d'abord, puis le mélange se prend en une masse cristalline, qui durcit rapidement. Dans le cas où il demeure liquide et surfondu, il suffit d'y ajouter un

cristal déjà formé, pour faire cesser la sursaturation; artifice qui s'applique également aux mélanges plus hydratés, et renfermant, par exemple, pour deux parties d'alcali, un poids voisin de 1 partie d'eau.

Quel que soit le procédé de préparation, il convient de purifier les cristaux par compression entre des feuilles de papier buvard, jusqu'à ce que celles-ci cessent d'être mouillées. Autrement, on est exposé à laisser dans les cristaux quelque excès d'eau, ou d'alcali.

Quand ils sont aussi purs que possible, on en fait l'analyse élémentaire.

J'ai trouvé ainsi la formule

$$2C^6H^8Az^2, H^2O,$$

laquelle exige

$$C = 61,5, \qquad H = 7,7.$$

L'analyse a donné

$$C = 60,9; \qquad H = 7,7;$$

le carbone est un peu faible, à cause de la grande oxydabilité de la matière.

J'en ai déterminé la chaleur de formation par deux méthodes différentes.

L'une consiste à dissoudre dans la même quantité d'eau pure, 30 parties par exemple, d'une part l'hydrate, d'autre part, un poids équivalent de phénylhydrazine pure.

L'autre méthode consiste à faire les mêmes opérations, en employant l'acide chlorhydrique étendu comme dissolvant, la proportion relative de l'hydrazine comparé à l'alcali étant exactement la même.

S'il y avait quelque différence moléculaire, susceptible de persister, même momentanément, dans les dissolutions, on en constaterait ainsi l'existence et on en mesurerait l'étendue. Mais si l'état moléculaire des dissolutions est identique soit avec l'hydrate, soit avec l'alcali anhydre, la différence des deux résultats thermiques obtenus en

dissolvant chacun de ces composés tour à tour dans l'eau et dans la liqueur acide devra être pareillement identique.

Enfin, j'ai exécuté les mêmes opérations comparatives avec la phénylhydrazine liquide (surfondue) et avec cet alcali cristallisé à la même température ; ce qui en fournit la chaleur de fusion.

J'ai trouvé ainsi, chaque nombre résultant de deux essais concordants :

Eau pure.

	Cal		Cal
Phénylhydrazine liquide, $C^6H^8Az^2$, 1 partie, + eau, 30 parties, à 16°.	+0,51 ;	à 21°,	+0,29
Phénylhydrazine cristallisée, à 17°.	−2,16		
Hydrate, $2C^6H^8Az^2, H^2O$, cristallisé, à 16°	−7,40		

Acide chlorhydrique étendu.

	Cal
Phénylhydrazine liquide, + HCl (1 éq. = 2^{lit}), à 16°	+8,70
Phénylhydrazine cristallisée + HCl (1 éq. = 2^{lit}), à 16°	+6,08
Hydrate cristal. + 2HCl (1 éq. = 2^{lit}).	+9,00

On déduit de ces données :

	Cal		Cal
Chaleur de fusion moléculaire de la phénylhydrazine, $C^6H^8Az^2$	−2,67	et	−2,62

Chaleur de combinaison de l'eau et de la phénylhydrazine

$$2C^6H^8Az^2 + H^2O,$$

les composants liquides et le composé cristallisé	+8,42	et	+8,40

On remarquera la concordance des valeurs obtenues par simple dissolution dans l'eau et des valeurs obtenues par dissolution dans l'acide chlorhydrique. Cette concordance démontre que la phénylhydrazine et son hydrate acquièrent toujours le même état, dès les premiers moments de leur dissolution dans l'eau.

Ce point est essentiel à constater; car j'établirai tout à l'heure l'existence de diversités considérables pour l'hydrate solide, suivant les conditions de sa préparation; elles résultent de la différence des états moléculaires de l'hydrate cristallisé, et non de celle des dissolutions elles-mêmes.

Mais revenons aux chiffres ci-dessus. On en conclut encore :

Chaleur de combinaison de l'eau liquide et de la phénylhydrazine cristallisée	Cal +3,08 et Cal +3,16
Chaleur de combinaison, les deux composants étant cristallisés, environ	+1,55
Enfin l'union des deux composants liquides, formant un composé liquide surfondu, a donné par action immédiate[1]	+0,37
D'où résulte la chaleur de fusion de l'hydrate.	+8,04

Ces nombres se rapportent à un hydrate bien cristallisé au sein d'un dissolvant, soigneusement purgé de toute trace liquide et formé depuis un temps suffisant pour avoir acquis sa stabilitédé finitive, attestée par une chaleur de dissolution invariable dans l'eau et dans les acides.

Mais on obtiendrait des valeurs différentes, si l'on essayait de mesurer la chaleur dégagée lorsqu'on prépare l'hydrate de phénylhydrazine par synthèse directe; ou bien encore si l'on opérait sur un hydrate cristallisé récemment obtenu, ou récemment refondu; ees différences étant dues à l'état de transformation incomplète qu'il présente dans les premiers moments.

Citons des observations. Ayant placé au fond d'un petit ballon de verre mince, immergé dans l'eau du calorimètre, à 19°, un certain poids de phénylhydrazine, tel que 21^{gr},6, j'y ai ajouté la dose d'eau strictement équivalente : il s'est dégagé aussitôt

$$+0^{Cal},37, \text{ pour } 2C^6H^8Az^2 + H^2O;$$

le tout formant un liquide homogène. J'ai projeté dans ce liquide quelques cristaux. La cristallisation a commencé immédiatement. Au bout de dix-huit minutes, elle semblait totale; la masse était durcie et le thermomètre calorimétrique commençait à baisser : la marche de son refroidissement (0°,002 par minute) a été d'ailleurs sensiblement identique à ce moment avec celle du refroidissement de l'eau du calorimètre, observé après enlèvement du petit ballon.

A ce moment on peut calculer à l'aide de ces données la chaleur de solidification du corps, dans les cas ordinaires.

J'ai trouvé ainsi, tout calcul fait :

Chaleur de solidification prétendue..	$+2^{Cal},69$;	au lieu de $+8^{Cal},04$
Chaleur de combinaison depuis les composants liquides............	$+3,33$;	au lieu de $+8,41$
Écart.....	$+5^{Cal},08$	

j'y reviendrai.

Cependant, le ballon ayant été conservé pendant une demi-heure sur la table, je l'ai réintroduit dans le calorimètre et, quand l'équilibre de température a été établi, j'ai brisé le ballon avec mon écraseur et j'ai dissous le composé qu'il renfermait dans l'eau du calorimètre. La dissolution a absorbé

$$-2^{Cal},64\text{; au lieu de }-7,40\text{: écart }+4^{Cal},76.$$

La différence entre 4,76 et 5,08 répond au degré d'avancement plus grand de la combinaison pendant l'intervalle d'une demi-heure ; degré insensible à l'observation thermométrique directe, à cause de la durée de cet intervalle. La combinaison se poursuit ainsi peu à peu.

Au bout d'une semaine elle n'était pas encore accomplie. En effet, un échantillon similaire, préparé de même par synthèse entre 17° et 19°, puis dissout dans le calorimètre sept jours après, a fourni une chaleur de dissolution égale à $-6^{Cal},18$; au lieu de $-7^{Cal},40$.

La différence entre ces nombres caractérise l'état in-

complet de la transformation : cette différence ne doit pas être attribuée en totalité à des phénomènes de dissociation proprement dite; elle est due à des causes multiples, et elle s'explique pour une partie, par l'état plastique initial de semblables composés; pour une autre partie, par la combinaison incomplète de l'eau avec la phénylhydrazine, laquelle maintient en outre à l'état semi-fluide une portion notable de l'hydrate déjà constitué. Ainsi l'effet total est dû en partie au caractère incomplet de la combinaison; mais il est la résultante d'un phénomène plus compliqué. J'ai déjà signalé des phénomènes du même ordre pour l'hydrate de chloral (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XII, p. 540 à 564).

Ils montrent à quelles erreurs expose le procédé ordinairement suivi pour mesurer la chaleur de fusion des corps, d'après la chaleur dégagée dans leur solidification, les deux phénomènes n'étant pas nécessairement réciproques. Pour procéder en toute rigueur, il est nécessaire de ramener les corps à un état final identique, par leur dissolution totale dans un même milieu, accompagnée ou suivie au besoin de la formation d'un composé défini, tel que le chlorhydrate de phénylhydrazine.

IV. — Formation des sels.

Chlorhydrate. — On l'a obtenu en dissolvant un poids connu d'alcali dans un volume d'acide chlorhydrique étendu, strictement équivalent.

La même opération a été exécutée avec l'alcali préalablement dissous.

J'ai obtenu (deux essais concordants) :

HCl(1 éq. $= 2^l$) + $C^6H^8Az^2$ liq. à 15°,4 .... + $8^{Cal},70$

Même expérience :

Alcali dissous .... + $8^{Cal},19$

M. Petit a trouvé, en 1889, pour le premier nombre : $8^{Cal},9$.

Un excès d'acide ne produit pas d'effet sensible.

Bisulfate :

SO^4H^2(1 mol. = 4^l) + $C^6H^8Az^2$ liq., à 21°.......... + $9^{Cal},11$

Même expérience :

Alcali dissous.................................... +$8^{Cal},82$

Sulfate neutre :

SO^4H^2(1 mol. = 4^l) + $2C^6H^8Az^2$ liq., à 21°......... +$19^{Cal},39$

Même expérience :

Alcali dissous........................ +18,81 ou $9^{Cal},40 \times 2$

Ainsi le premier équivalent de base dégage moins de chaleur que le second, comme il arrive en général pour les bisulfates.

Acétate :

$C^2H^4O^2$(1 éq. = 8^l) + $C^6H^8Az^2$ liq., à 21°,7...... + $5^{Cal},42$

Même expérience :

Alcali dissous.................................... +$5^{Cal},13$

Biacétate :

$2C^2H^4O^2$(») + $C^6H^8Az^2$ liq............... +$6^{Cal},68$
Alcali dissous.................................... +$6^{Cal},39$

Le sel acide dégage plus de chaleur que le sel neutre ; sans doute parce que l'acétate est dissocié par l'eau.

Un excès d'alcali accroît les nombres obtenus pour les sels neutres dans une proportion sensible.

Carbonates. — La phénylhydrazine n'attire pas sensiblement l'acide carbonique de l'air, même en présence de l'eau.

Son chlorhydrate, mélangé avec une dissolution de carbonate de soude, ne donne lieu d'abord à aucun déga-

gement gazeux ; mais il se forme quelques bulles, au bout d'un certain temps.

Au contraire, le mélange de chlorhydrate, avec le bicarbonate de soude dissous, produit une effervescence. Pour mesurer la réaction, il faut opérer en présence d'un volume d'eau capable de dissoudre la totalité du gaz carbonique. J'ai obtenu ainsi les valeurs suivantes :

Carbonate bibasique :

(1) $\left\{ \begin{array}{l} C^6H^8Az^2, HCl (1 \text{ éq.} = 10^l) \\ + \frac{1}{2}CO^3Na^2 (1 \text{ mol.} = 4^l), \text{ à } 21°,8 \end{array} \right.$ .... $-2^{Cal},28$

On en déduit, en admettant une réaction totale, comme il arrive en fait pour les sels ammoniacaux,

$2C^6H^8Az^2$ dissous $+ CO^2$ dissous .... $+4^{Cal},8$

Ces nombres s'appliquent à des corps dissociés.

Carbonate monobasique (bicarbonate) :

(2) $\left\{ \begin{array}{l} C^6H^8Az^2, HCl (1 \text{ éq.} = 22^l) \\ + CO^3KH (1 \text{ mol.} = 4^l) \text{ à } 22°,4 \end{array} \right.$ .... $-2^{Cal},63$

En admettant une double décomposition totale, on en déduit

$C^6H^8Az^2$ dissous $+ CO^2$ dissous .... $+3^{Cal},1$

Ces résultats donnent lieu à diverses remarques, intéressantes pour la Statique chimique.

Observons d'abord que, entre la chaleur de formation du sulfate et celle du chlorure, la différence

$$9,40 - 8,19 = +1,21$$

est de l'ordre de grandeur de celles qui caractérisent les sels alcalins stables, car cette différence est égale à

$$15,8 - 13,7 = 2,1$$

pour les sels de potasse et de soude, valeur proportionnellement voisine.

Au contraire, la différence entre l'acétate et le chlorure (+3,0 au lieu de +0,4) est notablement plus forte, ce qui répond à l'état dissocié de l'acétate de phénylhydrazine.

L'écart croît surtout lorsqu'on passe aux carbonates ; car il est égal à $5^{Cal},1$ pour le bicarbonate, comparé au chlorure;

Et à $5^{Cal},8$ pour le carbonate ordinaire;

Au lieu de 2,6 pour le bicarbonate de soude, comparé au chlorure, et 3,5 pour le carbonate de soude ordinaire.

Or, un semblable accroissement dans l'écart entre la chaleur de formation des chlorures et celle des carbonates est conforme à ce qui arrive pour l'ammoniaque ([1]) et pour les oxydes métalliques ([2]), comparés aux oxydes des métaux alcalins. Aussi, lorsqu'on mélange la dissolution du chlorhydrate ou du sulfate de phénylhydrazine avec celle de l'acétate de soude, se produit-il une absorption de chaleur très notable et cette absorption est beaucoup plus marquée encore lorsque le mélange a lieu avec les dissolutions des carbonates alcalins.

Toutes ces expériences vérifient de nouveau une loi que j'ai établie par une multitude d'expériences thermiques sur les sels dissous (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 100, 103, 503, etc.; 1873), à savoir que :

L'acide fort s'unit à la base forte, en formant en totalité, ou à peu près ([3]), le sel le plus stable en présence de l'eau, lequel est en même temps le sel dont la formation à l'état solide dégage le plus de chaleur. Par suite de la constitution de ce sel au sein de la liqueur, l'acide faible reste en présence de la base faible, de

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 477-481.

([2]) Même Recueil, 5e série, t. IV, p. 168.

([3]) Je dis « à peu près » : les sels mêmes des acides forts étant susceptibles de quelque trace de dissociation en présence de l'eau.

façon à constituer le sel le plus dissocié, et de cet accroissement de dissociation résulte une absorption de chaleur considérable, dont la valeur numérique démontre l'existence d'une réaction à peu près totale.

Ces phénomènes ne résultent pas d'une théorie; mais ils ont été établis directement par les expériences elles-mêmes. Ils sont en contradiction avec l'énoncé de la thermoneutralité saline, d'après lequel l'échange des bases et des acides ne devrait donner lieu à aucun effet thermique notable; ils sont aussi en contradiction formelle avec les véritables idées de Berthollet (1), telles qu'il les a formulées de la façon la plus explicite, en disant que « chacun des acides », mis en présence d'une base, « a dans l'action une partie déterminée par sa capacité de saturation et sa quantité », c'est-à-dire « par sa masse chimique » (ce qui signifie, d'après le langage actuel, en raison de son équivalent et du nombre d'équivalents mis en jeu), « sans que l'action d'un de ces acides l'emporte sur celle des autres. »

SUR LES RELATIONS QUI EXISTENT ENTRE LES CHALEURS LATENTES DE VAPORISATION ET DE FUSION DES CORPS APPARTENANT A UNE MÊME FAMILLE ET SUR L'INTERVENTION DE CES RELATIONS DANS LE CALCUL DES VARIATIONS D'ENTROPIE DES SYSTÈMES;

PAR M. BERTHELOT.

On connaît la formule qui détermine la chaleur latente de vaporisation, d'après la formule thermodynamique

$$\frac{L}{T} = (u' - u)\frac{dp}{dT},$$

(1) *Statique chimique*, t. I, p. 15 et 72. — Voir aussi *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 442.

L étant la chaleur de vaporisation, T la température absolue de vaporisation sous une pression p, u' et u les volumes respectifs occupés par le poids de matière gazeuse, ou liquide, qui absorbe la chaleur L. Admettons, pour plus de clarté, que ce poids soit égal au poids moléculaire du corps vaporisé, L sera la chaleur moléculaire de vaporisation à la température T. Il en résulte d'abord que la valeur de u' sera la même pour tous les corps, d'après l'une des lois fondamentales de la Chimie.

Il y a plus : si nous comparons des corps appartenant à une même famille, les composés homologues par exemple, en Chimie organique, les volumes moléculaires liquides seront identiques, ou sensiblement, au point d'ébullition sous une même pression (loi de Kopp); c'est-à-dire que les valeurs de u, et par conséquent de $(u' - u)$, seront les mêmes pour tous les corps de la même famille.

La similitude de propriétés qui existe entre les corps homologues, ou similaires, entraîne, en outre, comme conséquence, vérifiée d'ailleurs pour un certain nombre de cas, l'identité approximative de la dérivée de la pression, $\frac{dp}{dT}$, pour ces corps.

D'où résulte cette conséquence, formulée dans ces dernières années, notamment par M. Trouton, que la chaleur latente de vaporisation moléculaire des corps homologues. ou similaires, est proportionnelle à leur température absolue

$$L = kT.$$

La formule de la chaleur latente de fusion étant semblable,

$$\frac{L_1}{T_1} = (u'_1 - u_1)\frac{dp_1}{dT_1},$$

les mêmes considérations lui seront applicables, si l'on admet que les valeurs respectives u'_1, u_1, $\frac{dp_1}{dT'}$ satisfont aux mêmes relations que ci-dessus; mais la vérification est

plus difficile, à cause du manque de données expérimentales. En raison de cette circonstance, je m'attacherai surtout aux chaleurs de vaporisation.

M. Louguinine a vérifié récemment (*C. R.*, t. CXIX, p. 646) la relation précédente entre les chaleurs de vaporisation pour les alcools normaux de la série $C^nH^{n+2}O$; elle existe aussi pour les acides $C^nH^{2n}O^2$; en outre, la valeur numérique de la chaleur de vaporisation de ces derniers devient la même que celle des alcools, si on la ramène à leur état de condensation, c'est-à-dire à leur densité de vapeur normale. Enfin, la constante commune aux deux séries est la même que pour l'eau. Dans d'autres séries, la constante k paraît exister aussi, avec une valeur qui n'est pas tout à fait la même sans en différer beaucoup.

Ceci étant admis, il en résulte des conséquences importantes pour le calcul de la variation d'entropie, dans toute réaction de double décomposition où interviennent les alcools homologues, les acides homologues et l'eau.

En effet, dans une réaction de ce genre, si l'on remplace un alcool par son homologue, la variation d'entropie, attribuable au changement d'état, produit par le passage des deux systèmes comparés de l'état liquide à l'état gazeux, est nulle. De même, si l'on remplace un acide par son homologue; de même, si l'on remplace un acide par un alcool; de même encore, si l'on remplace un acide ou un alcool par une molécule d'eau. C'est ce qui résulte immédiatement de la relation

$$L = kT.$$

Les mêmes relations existent probablement, dans un grand nombre de cas, pour le passage de l'état solide à l'état liquide; la variation d'entropie produite par ce changement dans toute réaction où les alcools homologues, les acides homologues, l'eau enfin, se remplacent réciproquement serait probablement nulle.

Ajoutons enfin que, d'après les faits connus, les chaleurs spécifiques moléculaires des liquides homologues offrent entre elles des relations analogues, quoique non étudiées jusqu'ici d'une façon approfondie. Ces relations tendraient également à annuler, ou tout au moins à amoindrir l'influence des variations d'entropie produites par les substitutions entre corps similaires, dans une même réaction fondamentale.

J'ai signalé plus haut (p. 96) l'importance de ces relations dans la comparaison des substitutions entre le chlore, le brome et l'iode, au point de vue de la similitude des conséquences du principe de travail maximum et de l'entropie; il me paraît utile d'en montrer ici, sur d'autres exemples, la grande généralité.

ACTION D'UNE HAUTE TEMPÉRATURE SUR LES OXYDES MÉTALLIQUES;

PAR M. HENRI MOISSAN.

Pour étudier l'action d'une haute température sur les oxydes métalliques, on s'est servi du four électrique décrit précédemment ([1]). Les oxydes étaient préparés purs et anhydres. On tassait alors ces oxydes en poudre au milieu de la cavité placée au-dessous des électrodes et l'on faisait jaillir l'arc. Pour la première partie de ces recherches, c'est-à-dire dans celle où l'on n'a employé qu'un moteur de quatre chevaux, les électrodes de charbon avaient été soumises au préalable à l'action du chlore à haute température, puis refroidies dans un courant d'azote. Dans les expériences où l'on a utilisé une force motrice

([1]) H. MOISSAN, *Sur un nouveau modèle de four électrique* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XV, p. 988).

de 30 à 45 chevaux, on a employé comme électrodes des cylindres de charbon aussi purs que possible et préparé avec les précautions que nous indiquerons dans un Mémoire ultérieur. D'ailleurs, lorsque l'on emploie un courant intense, les réactions peuvent être exécutées sur des masses assez importantes pour que la petite quantité d'impuretés des électrodes ne puisse influencer beaucoup les résultats de l'expérience.

Oxyde de calcium. — Lorsque l'on soumet la chaux à l'action de l'arc produit par une machine donnant 50 volts et 25 ampères, la masse ne tarde pas à se recouvrir de cristaux blancs et brillants, qui sont formés d'oxyde de calcium pur.

Ces cristaux peuvent, d'ailleurs, être obtenus en petite quantité au moyen du chalumeau à oxygène et à hydrogène dans la partie la plus chauffée, c'est-à-dire auprès de l'ajutage du chalumeau.

Si l'on substitue à la chaux pure une chaux légèrement hydraulique qui forme la matière même du four, on obtient encore une très belle cristallisation.

Ces derniers cristaux ont une densité de 3,29; ils sont facilement solubles dans l'eau et fournissent à l'analyse la composition suivante :

Chaux	97,30
Alumine	1,60
Silice	0,45
Fer	Traces.

Bien que la chaux employée fût très riche en alumine et colorée en jaune par du fer, les cristaux obtenus étaient tout à fait incolores ; ils sont analogues à ceux que MM. St. Meunier et Levallois ont trouvés dans un four à chaux (¹) continu chauffé au moyen de gaz combustibles appartenant à M. Le Roy des Clausas.

(¹) St. Meunier et Levallois, *Comptes rendus*, 28 juin 1880.

Si l'on opère avec un arc plus puissant donnant 50 volts et 100 ampères, la cristallisation devient beaucoup plus abondante et plus rapide: mais l'on n'arrive à la fusion complète avec recristallisation confuse de la masse fondue, qu'avec un arc fournissant 350 ampères et 70 volts. Dans ces conditions, la cavité intérieure se creuse de plus en plus, les deux briques de chaux vive se soudent et l'expérience se limite par la fusion de la matière qui constitue le four. La chaux pure, bien exempte de silice, d'alumine ou de magnésie, fond tout aussi bien et tout aussi rapidement.

Après quinze à vingt minutes, lorsque l'on emploie un four de grandeur ordinaire, les parois extérieures sont portées au rouge vif, et l'on doit mettre fin à l'expérience.

Si l'on utilise des tensions de 110 volts et 1200 ampères, la fusion, puis la volatilisation de la chaux se produisent avec une grande intensité en quelques instants. En cinq minutes, on a volatilisé plusieurs centaines de grammes de chaux vive. Si l'on arrête l'expérience, le haut du four est recouvert d'une couche fondue de chaux vive de deux ou trois centimètres d'épaisseur et à cassure cristalline. La partie fondue a pris une transparence un peu laiteuse et sa densité est de 3,12 à la température de 18°.

Les résultats sont identiques lorsque l'on emploie un four en carbonate de chaux. L'arc ne tarde pas à se creuser une cavité ovoïde en chaux fondue entourée d'une couche blanche de chaux vive d'environ 2^{cm} d'épaisseur.

Lorsque l'on ajoute une notable quantité d'alumine à la chaux, son point de fusion s'abaisse considérablement et sa liquidité augmente beaucoup.

Strontiane. — La strontiane cristallise d'abord comme la chaux sous l'action d'un arc de 50 volts et 75 ampères. Avec des courants de 70 volts et 350 ampères, la strontiane pure fond en un liquide transparent qui, par refroidissement, se prend en une masse confuse de cristaux. La strontiane fond et cristallise plus facilement que la chaux.

Baryte. — La baryte, comme on le sait, fond à une température plus basse que la chaux. Avec un arc de 50 volts et 25 ampères, elle est absolument liquide et se volatilise avec facilité sous l'action d'un arc à tension plus élevée. En se refroidissant, la baryte liquide fournit un amas de cristaux enchevêtrés qui possèdent une très belle cassure cristalline.

Magnésie. — La magnésie cristallise à une température plus élevée que la chaux; elle fournit des cristaux brillants qui mesurent parfois plusieurs millimètres de côté.

L'expérience réussit très bien en maintenant un arc de 50 volts et de 120 ampères au-dessus d'une masse de magnésie pure placée au milieu du four électrique. Quand on opère avec une tension de 360 ampères et 70 volts, la magnésie donne une masse fondue laiteuse et translucide.

M. Ditte (1) a démontré en 1871 que la magnésie se polymérisait par suite d'élévations successives de température et que l'ensemble de ses propriétés chimiques et thermiques variait ainsi d'une façon continue.

La densité de cet oxyde en particulier s'élève rapidement avec la température. M. Ditte a donné les chiffres suivants :

	Densité à 0°.
A 350°	3,1932
Rouge sombre	3,2482
Rouge blanc	3,5699

Dans nos expériences, faites au four électrique, nous avons toujours remarqué que la magnésie, purifiée par le procédé de M. Schlœsing, était irréductible par le charbon. La connaissance de cette propriété était très importante pour nous, puisqu'elle nous a permis de construire l'intérieur de nos fours avec des plaquettes alternées de

(1) DITTE, *De l'influence qu'exerce la calcination de quelques oxydes métalliques sur la chaleur dégagée pendant leur combinaison* (*Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 111 et p. 120.

magnésie et de charbon, et d'utiliser cette même magnésie pour la formation de nos creusets.

En présence de la facile réduction, à la température de l'arc, des oxydes alcalino-terreux de l'alumine et de l'oxyde d'uranium, par le charbon, cette stabilité de la magnésie nous a semblé assez curieuse pour nous amener à reprendre la densité de cet oxyde fondu au four électrique.

Ces déterminations ont été faites dans la benzine et dans l'alcool absolu, en suivant les précautions très bien indiquées, d'ailleurs, dans le Mémoire de M. Ditte. Chacun des chiffres que nous donnons ci-dessous représente la moyenne de quatre expériences. Le premier échantillon avait été chauffé pendant dix heures au four à vent, alimenté par du charbon de cornue. Le deuxième échantillon provenait de plaques de magnésie en partie cristalline qui avaient subi pendant deux heures l'action de l'arc électrique. Le troisième provenait d'une masse de magnésie de 50gr fondue en un seul bloc dans un creuset du four électrique.

Nous avons obtenu les chiffres suivants :

	Densité à 20°.
1. MgO (four à vent)	3,577
2. MgO (plaques du four)	3,589
3. MgO (masse fondue)	3,654

Cette augmentation de densité indique que la polymérisation de la magnésie se continue jusqu'à son point de fusion. Cette densité peut donc varier de 3,19 à 3,65.

Alumine. — Pour étudier l'action de l'arc sur l'alumine pure, on place cette dernière dans un creuset en charbon au milieu d'un four en chaux. Il est impossible, en effet, d'opérer sur une petite quantité d'alumine placée dans la cavité d'un four en chaux. Dans ces conditions, il se produirait rapidement un aluminate de chaux, très liquide. Avec un arc de 50 volts et 25 à 30 ampères, l'alumine fond et par refroidissement cristallise avec rapidité. Si on l'addi-

tionne d'une petite quantité de sesquioxyde de chrome, on voit se détacher de la masse de petits cristaux rouges de rubis. Ces rubis sont beaucoup moins beaux que ceux préparés par MM. Fremy et Verneuil; mais la rapidité de l'expérience, qui ne demande que dix ou quinze minutes, permettra peut-être de préparer aussi avec facilité le rubis cristallisé. D'ailleurs la facile volatilité de l'alumine permettrait vraisemblablement d'obtenir des cristaux nets par cette voie. Nous n'avons pas poursuivi ces études.

Lorsque l'arc est plus puissant et qu'il atteint 75 ampères et 250 volts, si l'expérience dure vingt minutes, non seulement l'alumine fond, mais elle est volatilisée et l'on ne retrouve rien dans le creuset. Ce dispositif permet de répéter, en quelques minutes, la fameuse expérience d'Ebelmen sur la synthèse du corindon par la volatilisation de l'acide borique dans un four à porcelaine. Seulement lorsque l'expérience est très courte, trois à cinq minutes, la cristallisation est alors confuse et les cristaux perdent de leur limpidité. En quelques minutes, l'acide borique fondu est complètement volatilisé avec un arc de 300 ampères et 60 volts.

Oxydes de la famille du fer. — Le sesquioxyde de chrome chauffé à l'arc de 30 ampères et 55 volts a fondu et donné une masse noire, brillante, mamelonnée, hérissée par endroits de petits cristaux de couleur foncée qui nous ont fourni les chiffres suivants, après attaque par le nitrate de potassium et précipitation par le nitrate mercureux.

	1.	2.	3.	Théorie.
Chrome.......	51,82	51,60	52,32	52,22
Oxygène......	»	»	»	47,78

Ces cristaux sont très durs et laissent une raie verte sur la porcelaine.

Le sesquioxyde de chrome en fusion se combine avec l'oxyde de calcium, avec une grande rapidité. Dans les

fours en chaux où nous avons réalisé l'affinage de la fonte de chrome, on obtient souvent par centaines de grammes cet oxyde double très bien cristallisé. Les mêmes cristaux lamelleux et très brillants se rencontrent aussi parfois sur le dôme du four.

Nous avons pu préparer plusieurs de ces oxydes doubles en chauffant un mélange de chaux vive et de sesquioxyde de chrome, en proportions variables, dans un four en pierre calcaire, au moyen d'un courant de 50 volts et de 1000 ampères. Le gâteau fondu retiré du four présentait souvent des géodes remplies de petits cristaux lamellaires transparents, de couleur jaune, décomposables lentement par l'eau ou l'humidité. Ce composé ne contenait que de la chaux et du sesquioxyde de chrome.

Il nous a donné à l'analyse les chiffres suivants :

	1.	2.	3.	Théorie.
Chrome	26,9	26,8	27,6	27,2
Calcium	41,4	42,5		41,1

Il paraît donc répondre à la formule

$$Cr^2O^3, 4CaO.$$

A côté de ces lamelles jaunes, nous avons rencontré souvent des aiguilles de quelques millimètres, de couleur vert foncé et dont l'étude n'a pas été poursuivie.

Le bioxyde de manganèse sous l'action de l'arc se liquéfie avec rapidité : il bouillonne en dégageant de l'oxygène et fournit le protoxyde liquide qui s'imbibe dans la chaux en laissant une masse cristallisée d'une couleur brune, qui est constituée vraisemblablement par une combinaison des deux oxydes.

Le sesquioxyde de fer fond rapidement et perd une partie de son oxygène. Il fournit l'oxyde magnétique de fer Fe^3O^4 liquide et en partie cristallisé.

Cet oxyde, comme le sesquioxyde de chrome, produit fa-

cilement avec la chaux des combinaisons bien cristallisées.

Ces composés se produisent, même avec une telle facilité, qu'il nous a toujours été impossible de fondre le fer dans de petits creusets cylindriques en chaux vive, chauffés en dessous par le jet du chalumeau à oxygène. L'oxyde magnétique qui se produit dans ces conditions s'unit de suite à la chaux; cette dernière devient brune, pâteuse, se déforme et laisse écouler le métal liquide qu'elle contient. Après l'expérience tout le bas du creuset est transformé en une masse d'oxyde double de calcium et de fer.

Le protoxyde de nickel laisse une masse fondue recouverte de petits cristaux verts transparents.

Le protoxyde de cobalt, qui fond aussi très rapidement, produit des cristaux rosés.

Acide titanique. — L'acide titanique, soumis à un courant de 50 volts et 25 ampères, fournit de beaux cristaux prismatiques noirs qui répondent, comme aspect et comme propriétés, au protoxyde de titane.

Si l'on opère avec un courant de 100 ampères et 45 volts, ce protoxyde est d'abord fondu, puis, après trois minutes de chauffe, en partie dissocié et complètement volatilisé après huit minutes.

Toutes les expériences que nous rapportons dans ce Mémoire ont été faites sur des oxydes qui n'étaient pas au contact du charbon, et la masse à chauffer était placée à plusieurs centimètres de l'arc, de façon à bien éviter l'action réductrice de la vapeur de carbone.

Oxyde de cuivre. — L'oxyde de cuivre est complètement décomposé dans le four électrique; il donne de petites masses de cuivre métallique et une combinaison double, cristallisée d'oxyde de calcium et d'oxyde de cuivre.

Oxyde de zinc. — L'oxyde de zinc amorphe est volatilisé en quelques instants et fournit de longues aiguilles transparentes de plusieurs centimètres qui viennent se déposer sur les orifices du four et les électrodes en charbon.

Conclusions. — A une température un peu supérieure à 2000°, la chaux possède une tension de vapeur suffisante pour produire une abondante cristallisation. Lorsque la chaleur fournie par l'arc électrique est plus grande, la chaux fond et le liquide en se refroidissant se prend en une masse cristalline. Sous l'action d'une température plus élevée cette même chaux entre en ébullition et distille avec facilité.

La strontiane et la baryte cristallisent et fondent à des températures plus basses.

La magnésie donne aussi avant son point de fusion des vapeurs qui se condensent en cristaux brillants. Par une élévation plus grande de la température, elle fond ensuite, mais plus difficilement que la chaux, puis passe à l'état de vapeur.

L'alumine est bien plus facilement volatile que la chaux et la magnésie. On comprend très bien que dans les fours à vent ordinaire on ait pu volatiliser l'alumine et obtenir des lamelles de corindon. Par fusion elle donne aussi une masse cristalline qu'une trace de chrome colore de la teinte du rubis.

Dans le four électrique l'acide borique, le protoxyde de titane et l'oxyde de zinc sont rapidement volatilisés. L'oxyde de cuivre est de suite dissocié en oxygène et en cuivre qui distille.

Les oxydes de la famille du fer stables aux hautes températures fournissent des masses fondues, hérissées de petits cristaux.

Dans toutes nos expériences une simple élévation de température a donc pu déterminer la cristallisation des oxydes métalliques.

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

SUR LES RELATIONS QUI EXISTENT ENTRE LES PROPORTIONS MULTIPLES DES COMPOSÉS CHIMIQUES ET LA CHALEUR DÉGAGÉE DANS LEUR FORMATION;

PAR M. BERTHELOT.

Je me propose d'examiner ici quelles relations existent entre les proportions multiples des éléments combinés et les quantités de chaleur dégagées lors de leur combinaison; je passerai d'abord en revue diverses hypothèses faites à cet égard, depuis le temps de Lavoisier jusqu'à notre époque; je rappellerai ensuite à quelles conditions d'état physique doivent satisfaire les déterminations numériques, pour que les résultats soient séparés de toute influence accessoire, attribuable aux changements d'état physique individuels; puis, j'énumérerai tous les faits connus en Chimie minérale, sans y faire aucune sélection, afin de discuter la question avec impartialité et en dehors de toute idée préconçue.

Cette question a déjà été l'objet de ma part de nombreux travaux, publiés notamment dans ma *Leçon sur l'isomérie,* professée devant la Société chimique de Paris en 1863; dans les *Annales de Chimie et de Physique* (*Sur quelques relations générales entre la masse chimique et les éléments, etc.*, 5e série, t. XXI, p. 386; 1880) et dans divers Mémoires, consacrés à l'étude de la chaleur de formation des carbures d'hydrogène, à celle des éthers, des aldéhydes et des acides, etc. Mais la multiplication des faits observés depuis une quinzaine d'années fournit aujourd'hui les données nécessaires pour un examen nouveau, plus précis et plus développé.

Ajoutons que les valeurs numériques adoptées dans ce Mémoire sont celles que j'ai été conduit à adopter par une

discussion approfondie de toutes les données existantes en Thermochimie. Cette discussion sera exposée dans un Ouvrage spécial, que je viens de terminer; j'en ai donné les premiers résultats dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1895.

§ 1. L'ÉNERGIE DES ÉLÉMENTS ISOLÉS.

On s'est demandé autrefois si la chaleur dégagée dans l'union de deux éléments ne préexistait pas, à l'état matériel en quelque sorte, dans chacun d'eux. Le gaz oxygène, disait Lavoisier, résulte de l'union de la matière de l'élément oxygène avec la matière de la chaleur, matière appelée *calorique*. Celle-ci aurait formé une sorte d'atmosphère éthérée autour de chaque molécule d'oxygène; atmosphère variable avec la température et qui pourrait même lui être proportionnelle, si l'on admettait que les corps pris au zéro absolu ne renferment plus aucune quantité de chaleur.

Dans ce cas, le dégagement de la chaleur serait corrélatif avec l'oxydation ; ce que Lavoisier regardait comme une loi fondamentale. Mais on a reconnu depuis que les combinaisons, la formation des acides notamment, pouvaient avoir lieu avec dégagement de chaleur, même avec d'autres éléments que l'oxygène.

L'explication précédente s'adapte aisément à ces nouveaux phénomènes, à la condition de l'étendre aux deux éléments qui entrent en combinaison. Admettons, en effet, l'existence d'une atmosphère de calorique autour d'un autre élément susceptible d'être uni avec l'oxygène : au moment de la combinaison, le rapprochement des molécules élémentaires, deux à deux, donnera lieu à la déperdition d'une partie de la matière calorifique, et ce sera là l'origine de la chaleur dégagée, elle proviendra à la fois des deux éléments. Si l'on regarde ces atmosphères de

matière éthérée comme de nature électrique, ainsi que le faisaient les savants dans la première moitié de ce siècle, le dégagement d'électricité, produit au moment de la combinaison, s'expliquera de la même manière.

D'après cette hypothèse, la chaleur développée dans les combinaisons aurait une origine matérielle; tout ou partie du calorique inhérent à chaque élément, se dégageant au moment de chacune des combinaisons successives que chaque élément peut engendrer. Chaque élément posséderait ainsi une énergie totale absolue, indépendante de sa masse pondérale, mais également déterminée.

Cependant dans ce système, une première réserve est nécessaire. L'énergie spécifique des éléments ne saurait être regardée comme identique avec la chaleur acquise par les mêmes éléments, depuis le zéro absolu jusqu'à la température actuelle. En effet, cette dernière quantité est connue; elle a pour mesure le produit de la chaleur spécifique de chaque élément par la température actuelle. D'après les lois connues des gaz, ce produit serait le même pour tous les éléments gazeux et il aurait une valeur déterminée, facile à calculer et qui ne saurait être évaluée supérieure à un certain chiffre; même en y comprenant les chaleurs de fusion et de vaporisation. Ces dernières vont d'ailleurs en diminuant, à mesure que s'abaisse la température absolue des changements d'état.

Or la valeur totale de l'énergie, immanente à chaque élément, évaluée par ce procédé, demeure comprise entre des limites fort inférieures à la chaleur de combinaison des gaz simples, tels que l'hydrogène uni à volume constant, soit au chlore, soit à l'oxygène.

Il y a plus : les gaz formés sans condensation, tels que le gaz chlorhydrique, renfermeraient à peu près la même énergie que leurs éléments, à toute température voisine de la température ordinaire : la chaleur dégagée dans leur formation (laquelle s'élève à 22000^{cal} et conserve une

valeur constante entre ces limites), serait donc inexplicable. Il en est de même des composés solides, tels que les iodures métalliques et les bromures, dont la chaleur spécifique est égale approximativement à la somme de celles de leurs éléments solides.

Cette difficulté a été aperçue dès la fin du siècle dernier, lorsque l'on cherchait à déterminer le zéro absolu d'après la quantité de chaleur dégagée dans les changements d'états des corps, divisée par la différence des chaleurs spécifiques des corps, comparés sous leurs états successifs.

C'est pourquoi il serait nécessaire d'admettre, dans cet ordre de considérations, que le chlore et l'hydrogène gazeux renferment, même au zéro absolu, une réserve de chaleur considérable, égale ou supérieure à $22\,000^{cal}$, pour ces deux éléments réunis. De même les iodures métalliques solides, comparés à leurs éléments solides.

Sous le bénéfice d'une hypothèse de ce genre, on peut comparer les chaleurs dégagées par les combinaisons des éléments, pris deux à deux, et assigner d'après l'ensemble de ces comparaisons des limites nécessaires à la réserve maximum d'énergie contenue dans chacun d'eux.

Mais ici se présente une nouvelle objection : en effet, il paraît difficile d'appliquer un ordre semblable de considérations aux combinaisons endothermiques, telles que le bioxyde d'azote, lequel est formé par l'azote et l'oxygène combinés à volumes égaux, avec une *absorption* de chaleur de $21\,600^{cal}$; absorption presque égale, mais de signe contraire, à la chaleur de combinaison dégagée par la formation du gaz chlorhydrique.

Je n'insisterai pas davantage : car cet ordre de considérations repose sur une notion aujourd'hui abandonnée en Mécanique, à savoir que l'énergie immanente dans un système y préexiste sous forme matérielle, dans l'état initial des composants *isolés*. En réalité, l'énergie mise en jeu dans une transformation représente la somme des

travaux accomplis depuis l'état initial jusqu'à l'état final du système formé par l'*ensemble* des composants. Or, ces travaux ne sont pas assimilables à une masse matérielle; ils ne préexistent pas plus dans les composants isolés, que le travail accompli par une chute d'une certaine masse d'eau, tombant d'une certaine hauteur, ne préexistait sous forme matérielle, dans le bief renfermant cette masse d'eau immobile. Ce travail a été créé tout entier dans le cours de la transformation et par le fait même du mouvement. De même, la chaleur dégagée par l'union du chlore et de l'hydrogène est engendrée dans l'acte qui précipite les molécules du chlore sur celles de l'hydrogène; mais elle ne préexistait pas dans ces éléments isolés.

Ainsi, s'il est incontestable que chaque élément intervient dans les phénomènes chimiques avec une masse pondérale déterminée (poids atomique); par contre, on ne saurait admettre que l'énergie totale dépensée dans la réunion de deux éléments préexiste au sein de chacun d'eux séparément et qu'elle puisse y être définie par une constante comparable à son poids. En réalité, la notion même de l'énergie chimique est définie par le passage de l'ensemble de ces deux éléments, depuis un certain état initial jusqu'à un certain état final.

§ 2. Les modules de substitution.

Cependant ceci ne veut pas dire qu'il n'existe point, au moins pour certains groupes de composés, des constantes ou coefficients thermiques, caractéristiques, non plus des combinaisons elles-mêmes, mais de leurs différences, c'est-à-dire des substitutions. En effet, d'une part, si nous remplaçons, dans les iodures métalliques dissous, l'iode par le chlore, ou par le brome; ou bien, dans les bromures, le brome par l'iode; chacune de ces substitutions

répondra en général à un dégagement de chaleur déterminé, à peu près indépendant de la nature du métal.

D'autre part, la substitution d'un métal à un autre, toujours dans un sel dissous, répond en général à un dégagement de chaleur également déterminé, indépendamment de la nature des éléments associés du métal, des éléments halogènes, par exemple.

Dès lors, nous pourrons représenter la chaleur dégagée dans la formation d'un sel dissous quelconque par la somme de deux constantes, l'une caractéristique du métal, l'autre de l'élément halogène. Tels sont les *modules* de substitution, proposés par Favre et Silbermann; lesquels ne comportent, dans l'étude des sels stables, qu'un petit nombre d'exceptions (les sels de mercure, par exemple).

Ce n'est pas tout : au lieu d'un sel binaire, envisageons un composé salin ternaire, toujours sous la forme dissoute : nous aurons les mêmes modules que précédemment pour les substitutions métalliques. Quant aux modules relatifs aux éléments halogènes, ils seront remplacés par des modules propres au groupe total des éléments associés au métal, c'est-à-dire aux *ions,* tels qu'on les envisage en électrolyse. La chaleur dégagée dans la formation des sels dissous sera ainsi représentée d'une manière générale. Nous reviendrons ailleurs sur ces relations; mais, pour le moment, il suffira de répéter qu'elles s'appliquent seulement aux sels dissous, et même aux sels stables en particulier; les sels des acides faibles et ceux des bases faibles présentant des chaleurs de formation variables suivant la proportion de l'eau, à cause de l'action dissociante exercée par ce dissolvant.

En tout cas, les modules de substitution répondent aux combinaisons des acides et des bases, dans l'état dissous; c'est-à-dire à un ensemble de phénomènes complexes, où interviennent non seulement les éléments, mais aussi l'action chimique de l'eau formant des hydrates, et l'action

physico-chimique de l'eau, jouant le rôle de dissolvant. Insistons enfin sur ceci, qu'une portion seulement de l'énergie immanente dans les éléments se trouve dépensée dans ces conditions.

Poursuivons maintenant l'examen de divers problèmes, relatifs à la chaleur de combinaison.

§ 3. Recherche des constantes communes a toutes les réactions.

Il y a cinquante ans, on recherchait encore si un même poids d'oxygène ne dégage pas la même quantité de chaleur en se combinant à divers corps combustibles : d'où résulterait, comme cas particulier, une certaine proportionnalité entre la chaleur dégagée et le nombre d'équivalents d'oxygène fixés sur une même substance. Cette idée est déjà en germe dans Lavoisier et elle offre une étroite parenté avec celles qui ont été discutées dans les paragraphes précédents.

Mais la première hypothèse ne tarda pas à être démentie par l'expérience : la chaleur dégagée par un même poids d'oxygène, tel que 16^{gr}, uni aux différents éléments, varie de $+92^{Cal}$ à $-21^{Cal},6$, dans la série des métalloïdes ; elle varie pareillement de $+34^{Cal}$ à -4^{Cal}, dans la série des métaux, en affectant une multitude de valeurs intermédiaires. La chaleur de combinaison de 1^{gr} d'hydrogène, d'autre part, n'est pas plus fixe ; car elle varie depuis $+38^{Cal},5$ (acide fluorhydrique gazeux) et même $+50^{Cal},3$ (le même dissous) ; jusqu'à -29^{Cal} (acétylène, hydrogène antimonié), et même $-55^{Cal},2$ (acide azothydrique).

Cependant, il est resté de ces comparaisons l'idée de rechercher si, parmi les quantités de chaleur dégagées dans les phénomènes chimiques, il n'existerait pas quelque constante générale, dont les multiples formeraient des valeurs communes à tous. L'existence d'une semblable con-

stante a été parfois affirmée par des personnes qui la tiraient du rapprochement de nombres obtenus dans des conditions non comparables, c'est-à-dire en négligeant de tenir compte des diversités de l'état physique des corps.

Mais si l'on cherche à réduire les valeurs observées à ces conditions rigoureuses, on reconnaît que l'hypothèse ne saurait résister un seul instant à la comparaison des chiffres observés. C'est uniquement dans quelques cas particuliers, où les états sont comparables et où les éléments appartiennent à une même famille, tels que la combinaison de l'hydrogène avec les gaz halogènes, avec formation de composés gazeux sans condensation, que l'on peut entrevoir quelque indice d'une relation de ce genre. Citons ces exemples.

		Cal	Différence.
H + F = HF gaz,	dégage...	+38,5	
			+16,5
H + Cl = HCl	» ...	+22,0	
			+ 9,7
H + Br gaz = HBr	» ...	+12,3	
			+11,9
H + I gaz = HI	» ...	+ 0,4	

On entrevoit ici, dans la suite des quantités de chaleur, la progression arithmétique suivante : 0:10:20:40; progression qui exprimerait en quelque sorte l'affinité croissante de l'hydrogène pour les éléments halogènes, depuis l'iode jusqu'au fluor. Si l'on ajoute que les poids atomiques des éléments, soit 19:35,5:80:127, varient à peu près suivant la progression 1:2:4:6, on reconnaîtra que, pour les trois premiers termes, la chaleur dégagée est aussi à peu près en raison inverse des poids atomiques.

En tout cas, c'est par la formation de l'acide fluorhydrique que l'hydrogène dégage le plus de chaleur, dans toute la liste de ses combinaisons. Ce chiffre, disons-le encore une fois, ne représente pas l'énergie totale de l'hydrogène isolé, mais l'énergie mise en jeu par le système des deux éléments, hydrogène et fluor, envisagés dans leur ensemble.

§ 4. Conditions physiques essentielles dans les comparaisons thermochimiques.

Rappelons, avant d'aller plus loin, quelles conditions physiques essentielles doivent être observées dans les comparaisons thermochimiques; conditions souvent méconnues par les personnes qui se bornent à rapprocher des nombres dissemblables, sans en distinguer la véritable signification, au double point de vue physique et chimique.

En effet, dans toute transformation, il convient de distinguer le phénomène chimique en soi, c'est-à-dire le changement survenu dans l'état atomique, combinaison ou décomposition, et les phénomènes physiques qui accompagnent ce changement, c'est-à-dire les changements d'état, tels que la condensation des gaz, ou la vaporisation des liquides, la solidification des liquides, ou la fusion des solides; enfin dans l'état solide même, la structure amorphe, ou les diverses structures cristallines. Il convient d'ajouter encore l'intervention des dissolvants, et spécialement celle de l'eau en général, dont l'action physico-chimique propre s'ajoute aux autres réactions.

Pour comparer les phénomènes chimiques dans toute leur pureté, il conviendrait enfin de les rapporter à la température de zéro absolu et, à l'état solide, de tous les corps réagissants (*voir* ce Recueil, 7[e] série, t. IV, p. 82 : *Le principe du travail maximum et l'entropie*).

A défaut de cette condition théorique, on peut rapporter les réactions à l'état solide, vers la température ordinaire; les valeurs observées paraissant alors voisines des valeurs théoriques, d'après la relation générale qui existe entre les chaleurs spécifiques des éléments et celle de leurs composés, ainsi qu'il a été dit en son lieu.

Les réactions peuvent être également rapportées à l'état gazeux, à volume constant, pour tous les corps, composants et composés; attendu que, dans cet état, les propriétés

physiques de tous les corps demeurent comparables et indépendantes du travail extérieur; ce qui permet d'y rechercher des relations communes.

Au contraire, la comparaison entre les corps envisagés tous dans l'état liquide est moins sûre, à cause des grandes diversités individuelles qui existent entre les chaleurs de fusion, de volatilisation, ainsi qu'entre les chaleurs spécifiques des liquides.

Quant à l'état dissous, le plus facile à réaliser dans la plupart des cas, par contre, c'est le moins favorable de tous pour la théorie, parce qu'il fait intervenir un nouveau composant, l'eau ordinaire, en proportion illimitée.

En tout cas, il convient toujours de rapporter, par le calcul, les chaleurs de réaction à un même état des corps, si l'on ne veut pas troubler les comparaisons par l'introduction de quantités de chaleur attribuables à des causes d'ordre physique, étrangères à la combinaison chimique proprement dite. C'est seulement dans les cas où les quantités de chaleur dégagée sont extrêmement grandes, que l'influence des chaleurs de vaporisation et de fusion peut devenir négligeable.

Ce n'est pas tout : il convient, en outre, de tenir compte des états spéciaux des éléments; en effet, ces éléments existent souvent sous plusieurs états allotropiques distincts, et leurs combinaisons peuvent aussi affecter divers états isomériques. Il faut alors rapporter les comparaisons à un état similaire des composants que l'on compare, ainsi qu'à des états similaires des composés comparés : similitude qui ne peut d'ordinaire être clairement assignée que pour l'état gazeux, ou bien pour les corps cristallisés sous des formes isomorphes, enfin dans les études de Chimie organique, spécialement pour les corps homologues.

Ces notions étant définies, nous allons procéder à l'étude thermochimique des corps formés suivant la loi des proportions multiples.

§ 5. Proportions multiples. — État gazeux.

En général la chaleur dégagée par les combinaisons successives de deux éléments, ou de deux corps déjà composés, va en diminuant plus ou moins rapidement, à mesure que l'un des éléments s'accumule. C'est ce qui résulte de l'examen de tous les faits observés.

1. *Azote*. — Soient d'abord les combinaisons oxygénées du bioxyde d'azote.

Je débuterai par ce composé, parce qu'il fournit les exemples les plus simples qui soient connus de combinaisons susceptibles d'être réalisées directement (sauf la dernière).

Acide azoteux.....	$2AzO + O = Az^2O^3$	gaz, dégage...	+21,8	
				+16,4
Tétroxyde d'azote.	$2AzO + O^2 = Az^2O^4$	gaz, vers 26°..	+38,2	
				+ 3,2
Acide azotique....	$2AzO + O^3 = Az^2O^5$	gaz, dégage..	+42,0	

Dans ces trois exemples, la condensation du produit est la même et répond à la moitié du volume du bioxyde d'azote initial. On doit dès lors y distinguer un double effet, attribuable à la condensation distincte de chacun des composants; en particulier, la comparaison des deux différences, c'est-à-dire de + 16,4 et + 3,2, montre que la condensation propre de l'oxygène produit une quantité de chaleur décroissante.

Il y a plus : la formation du tétroxyde d'azote permet une distinction nouvelle, ce gaz pouvant exister sous deux états de condensation, l'un double de l'autre. Or les chaleurs de combinaison, répondant à ces deux états diffèrent entre elles de $+10^{Cal},6$; valeur qui répond à la transformation de deux molécules, 2 AzO, en une molécule doublée, Az^2O^4, c'est-à-dire à une polymérisation.

Pour compléter ce tableau, il conviendrait d'y joindre la chaleur de formation des cinq oxydes de l'azote par les

éléments et de la comparer avec les trois valeurs ci-dessus; mais ces combinaisons étant endothermiques, elles ne peuvent être obtenues directement et donnent lieu à des considérations spéciales; on y reviendra plus loin.

2. Deux des oxydes du soufre sont connus à l'état gazeux; mais leur chaleur de formation n'a été mesurée que depuis le soufre solide. Soit A la chaleur de transformation d'un atome (32^{gr}) de soufre octaédrique solide en gaz, à la température ordinaire, quantité qui répond à un phénomène réel, car la volatilité du soufre peut être constatée dès la température de 30 à 40°, dans les étuves où l'on dessèche la poudre noire. On a dès lors

$$\left.\begin{array}{ll} \text{S gaz} + O^2 = SO^2 \text{ gaz, dégage...} & A + 69^{Cal},3 \\ \text{S gaz} + O^3 = SO^3 \text{ gaz, dégage...} & A + 91^{Cal},9 \end{array}\right\} +22,6$$

Ce nombre $+22^{Cal},6$ répond à la réaction des deux gaz

$$SO^2 + O = SO^3;$$

or, nous voyons que cette valeur est notablement inférieure à $\frac{1}{2}(A + 69,3)$; c'est-à-dire que la chaleur dégagée par la combinaison du troisième atome d'oxygène est moindre que pour la moyenne des deux premiers.

Le nombre $+ 22^{Cal},6$ est voisin de la valeur $+ 21,8$ observée lors de la formation du gaz azoteux par le bioxyde d'azote et l'oxygène. Cependant, ces deux nombres ne sont pas comparables, parce que la condensation du gaz qui se combine avec un troisième atome d'oxygène n'est pas la même, une seule molécule d'acide sulfureux, SO^2, intervenant au lieu de deux molécules de bioxyde d'azote, $2AzO$: la condensation du système initial est donc plus forte dans le dernier cas.

3. Passons aux oxydes du carbone. Soit A la chaleur de transformation d'un atome (12^{gr}) de carbone solide (pris à l'état de diamant), en carbone gazeux, calculée pour la température ordinaire. On a, d'après l'expérience :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{C gaz} + \text{O} = \text{CO dégage.........} & \text{A} + 26,1 \\ \text{C gaz} + \text{O}^2 = \text{CO}^2 \quad \text{»} \quad \text{.........} & \text{A} + 94,3 \end{array}\right\} +68,2$$

D'après ces nombres bruts, la seconde oxydation, mesurée à partir du carbone solide, dégagerait beaucoup plus de chaleur que la première; tandis que, suivant les analogies, le dégagement de chaleur devrait être plus grand pour le premier cas. Mais les deux oxydations successives, telles qu'on les effectue dans les conditions ordinaires, ne sont pas comparables, la première ayant lieu sur le carbone solide, la seconde sur l'oxyde de carbone gazeux. Pour les rendre comparables, il faudrait vaporiser le carbone. C'est ainsi que nous sommes induits à regarder la chaleur de vaporisation du carbone, A, comme supérieure à l'écart précédent, 68,2 — 26,1, c'est-à-dire

$$A > 42^{\text{Cal}},1.$$

On aurait dès lors pour la transformation en gaz du poids moléculaire

$$C^2 = 24^{\text{gr}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +84^{\text{Cal}},2 + \varepsilon$$

La grandeur de ce nombre résulte de deux causes, savoir :

1° L'élévation du point d'ébullition du carbone ordinaire, lequel est voisin de 4000°, sous la pression atmosphérique. Or, les chaleurs de vaporisation tendent à croître avec la température absolue, d'après les théories thermodynamiques.

2° La constitution du carbone solide. En effet, cet élément, d'après son mode de production, ne saurait être regardé que comme un polymère du véritable élément carbone, polymère produit par la condensation d'un grand nombre de molécules (ce Recueil, 4e série, t. IX, p. 476).

D'après ces inductions, le premier atome d'oxygène uni au carbone gazeux dégagerait $+68^{\text{Cal}},2 + \varepsilon$, le second atome dégageant $+68,2$.

4. On ne connaît pas d'autres exemples en Chimie minérale de combinaisons gazeuses, formées en proportions multiples. Mais en Chimie organique, parmi les carbures d'hydrogène, on peut en citer deux exemples.

Soit d'abord l'acétylène. J'ai trouvé que ce gaz peut être combiné par synthèse directe avec l'hydrogène, suivant deux proportions, en formant les hydrures suivants :

Éthylène.........	$C^2H^2 + H^2 = C^2H^4$.....	$+43,5$	$+37,9$
Éthane..........	$C^2H^2 + 2H^2 = C^2H^6$.....	$+81,4$	

De même l'allylène, homologue prochain de l'acétylène, forme deux hydrures :

Propylène........	$C^3H^4 + H^2 = C^3H^6$.....	$-43,2$	$+39,9$
Propane.........	$C^3H^4 + 2H^2 = C^3H^8$.....	$+83,1$	

Dans ces deux exemples, il y a encore décroissement thermique, lorsqu'on passe du premier hydrure au second. Cependant, pour les deux cas, la chaleur totale de formation du second hydrure est presque double de celle du premier : ce qui accuse une certaine tendance à la proportionnalité.

La fonction chimique demeure d'ailleurs analogue pour les trois hydrures qui dérivent les uns des autres ; sauf une diminution dans leur capacité de saturation, diminution qui est la conséquence des combinaisons successives du premier carbure avec l'hydrogène.

On remarquera en outre que les deux séries dérivées, l'une de l'acétylène, l'autre de son homologue, l'allylène, fournissent des valeurs numériques très voisines : ce qui est une loi générale pour les transformations similaires des corps homologues en Chimie organique.

5. Nous pouvons pousser plus loin ces comparaisons et les étendre aux combinaisons fondamentales du carbone, en tenant compte des considérations développées plus

haut pour l'état gazeux de cet élément, c'est-à-dire en admettant que sa vaporisation absorberait, sous le poids moléculaire $C^2 = 24^{gr}$, une quantité de chaleur supérieure à $+42,1 \times 2$, soit $+84,2 + \varepsilon$.

Soient donc les quatre hydrures de carbone fondamentaux, formés en proportions multiples :

C^2 gaz $+ H^2 = C^2H^2$	dégagerait	$-58,1 + 84,2 + \varepsilon = + \ 26,1 + \varepsilon$
$C^2 + H^4 = C^2H^4$	»	$-16,6 + 84,2 + \varepsilon = + \ 67,6 + \varepsilon$
$C^2 + H^6 = C^2H^6$	»	$+23,3 + 86,2 + \varepsilon = + 109,5 + \varepsilon$
$C^2 + H^8 = 2CH^4$	»	$+37,8 + 84,2 + \varepsilon = + 122,0 + \varepsilon$

Ces nombres rapportés au même poids d'hydrogène prennent des valeurs voisines; si l'on adoptait $\varepsilon = 14$, ils deviendraient respectivement

$C^2 + H^2$	$+ \ 40,1$	
$C^2 + H^4$	$+ \ 81,6$	en $+40,8 \times 2$
$C^2 + H^6$	$+121,5$	en $+40,5 \times 3$
$C^2 + H^8$	$+136,0$	en $+34,0 \times 4$

Les trois premières valeurs seraient à peu près proportionnelles à l'hydrogène combiné; la quatrième le deviendrait aussi, si l'on tient compte de la différence des poids moléculaires, c'est-à-dire de la diminution de moitié dans la condensation du composé, laquelle entraîne une absorption de chaleur correspondante; conformément à ce que j'ai observé pour le tétroxyde d'azote et l'acide acétique gazeux. Mais il ne convient pas de s'arrêter davantage sur ces hypothèses, qui n'ont eu d'autre objet que de montrer quelles conditions il conviendrait de remplir pour rendre tout à fait comparable la formation des composés gazeux, en proportions multiples.

6. Voici un dernier cas de composés oxygénés formés en proportion multiple, cas emprunté aussi à la Chimie

organique. Il s'agit des deux dérivés oxygénés les plus prochains de l'éthylène :

Aldéhyde....	$C^2H^4 + O = C^2H^4O$	gaz....	+ 65,7	+61,0
Ac. acétique..	$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2$	gaz. vers 120°..	+126,7	

Ici, comme toujours, il y a décroissement thermique en passant du premier degré d'oxydation au second. Le décroissement observable à basse température est d'ailleurs trop faible, parce que la molécule acétique est alors condensée : ce qui ajoute au phénomène observé une quantité de chaleur étrangère à la combinaison véritable.

Si l'on rapporte celle-ci au gaz acétique normal, tel qu'il existe vers 250°, en tenant compte de la chaleur de transformation (que j'ai mesurée en collaboration avec M. Ogier), l'oxydation correspondante de l'éthylène dégagera seulement +121,8; ce qui réduit la chaleur dégagée par le second atome d'oxygène à +56,1.

Tels sont les faits observés dans l'étude thermochimique des combinaisons formées en proportions multiples dans l'état gazeux ; condition où la variation du nombre des molécules est en général nettement définie. Quoique la chaleur successivement dégagée décroisse en général avec le nombre de molécules qui se réunissent, cependant les valeurs précédentes manifestent une tendance incontestable à une certaine proportionnalité approximative entre la quantité de chaleur dégagée et le poids de l'un des éléments combinés ; cet élément étant l'oxygène dans les oxydes, l'hydrogène dans les hydrures; comme s'il constituait l'élément fondamental et dominateur dans la combinaison.

§ 6. Proportions multiples. — État solide.

Examinons maintenant la même question pour l'état solide de tous les corps, composants et composés.

Voici les exemples connus :

1. *Iodures de phosphore.*

$P^2 + I^4 = P^2I^4$	$+27,2$	Soit pour I combiné...	$+6,8$
$P + I^3 = P\ I^3$	$+20,4$	» ...	$+6,8$

La chaleur dégagée est proportionnelle à l'iode. Pour un même poids de phosphore, $P^2 = 62^{gr}$, les chaleurs dégagées seraient $+ 27,2$ et $+ 40,8$. Mais le poids moléculaire du premier composé renferme deux fois autant de phosphore que celui du second, c'est-à-dire que l'excès $+ 13,6$ répondant à la formation du triiodure, au moyen du biiodure et de l'iode, comprend la somme de deux effets, l'un dû à l'addition des deux derniers atomes d'iode, l'autre aux changements de condensation. Observons encore, pour montrer l'influence prépondérante de l'iode, que la fixation du phosphore par le triiodure pour le changer en biiodure :

$$4PI^3 + 2P = 3P^2I^4,$$

ne produirait pas d'effet thermique sensible.

2. *Bromures de phosphore.*

$P + Br^3 = PBr^3$ (solide).	$+40,8 + E$ (1)	Soit pour Br total.	$+13,6 + \frac{E}{3}$
$P + Br^5 = PBr^5$	$+52,3 + E$	» .	$+10,5 + \frac{E}{5}$

L'accroissement est égal à $+ 11,5$ entre les deux bromures, soit $+ 5,7$ pour Br.

En somme, il y a diminution dans la chaleur dégagée, à mesure que la proportion du brome augmente, d'ailleurs sans changement de condensation pour le phosphore contenu dans une molécule. Aussi le perbromure est-il moins stable que le bromure phosphoreux.

(1) E représente la chaleur de solidification du bromure phosphoreux, laquelle n'a pas été mesurée; c'est un nombre compris entre 2 et 4, d'après les analogies.

La fixation du phosphore sur le perbromure pour le changer en protobromure dégagerait par atome de phosphore fixé : $+23,5+E$; soit pour le poids moléculaire PBr^3 : $+9,2+\frac{2}{5}E$. L'influence thermique du phosphore est ici du même ordre de grandeur que celle du brome.

3. *Bromures d'étain.*

$Sn+Br^2=SnBr^2$	+58,8	Soit pour Br	+29,4
$Sn+Br^4=SnBr^4$	+92,6	» total.	+23,1
Différence entre les deux bromures	+33,8	Soit pour Br fixé	+16,9

Il y a diminution dans les quantités de chaleur, progressivement dégagées sous l'influence du brome.

Si nous cherchons l'influence exercée par la variation du poids de l'étain, nous trouvons pour

$SnBr^4$ .... +92,6 .

En ajoutant Sn pour former

$2SnBr^4$ .... +25,0

le décroissement est donc bien plus marqué pour l'étain que pour le brome. Encore est-il atténué par un changement dans la condensation, puisque l'on passe de $SnBr^4$ à $2SnBr^2$.

4. *Bromures de mercure.*

Hg (solide) + Br = HgBr	+21,8		
$Hg+Br^2=HgBr^2$	+37,2	Soit pour Br total.	+18,6
Différence entre les bromures	+15,4; ce qui répond à Br fixé.		

Il y a diminution dans la chaleur dégagée en dernier lieu.

Si l'on regardait le premier bromure comme ayant un poids moléculaire double, il conviendrait alors de comparer la proportion du mercure dans les deux composés :

Hg^2+Br^2	+43,6; soit $21,8\times 2$
$Hg+Br^2$	+37,2
Différence entre les deux composés	+ 6,4; ce qui répond à Hg fixé.

On voit par là que, dans le cas des bromures de mercure comme dans celui des bromures d'étain, la chaleur dégagée tend à varier proportionnellement au poids de l'élément négatif, plutôt qu'au poids de l'élément métallique. Cette observation s'applique également à la plupart des composés oxygénés formés en proportions multiples, ainsi qu'il a été dit plus haut en exposant les résultats relatifs à l'état gazeux.

5. *Iodures de mercure.*

Hg(solide) $+ I = HgI$....... $+12,6$
$Hg + I^2 = HgI^2$............ $+24,8$ ou $12,4 \times 2$

Il y a proportionnalité sensible à l'iode.

Si nous préférons doubler le poids moléculaire de l'iodure mercureux :

$Hg^2 + I^2 = Hg^2I^2$...................... $+25,2$
$Hg + I^2 = Hg\,I^2$...................... $+24,8$

Les deux valeurs deviennent alors presque identiques ; c'est-à-dire que l'effet thermique produit par l'addition du mercure au biiodure est extrêmement faible ; ce qui est conforme aux remarques précédentes et ce qui répond à la facile transformation du proto-iodure en biiodure.

6. *Iodures de potassium.*

$K + I = KI$.......................... $+87,0$
$K + I^3 = KI^3$.......................... $+87,0$

Ici, l'iode solide s'unit à l'iodure métallique cristallisé pour former un nouveau composé, bien défini d'ailleurs et cristallisé, sans qu'il y ait dégagement de chaleur sensible. La formation de ce triiodure et des composés analogues contraste donc avec celle des iodures de mercure et de phosphore, des bromures de mercure et d'étain, etc. Les uns et les autres sont cependant, je le répète, parfaitement définis.

Il semble qu'il existe deux ordres de combinaisons différentes, les unes étant dominées par l'élément négatif, les autres, au contraire, caractérisées par la prépondérance thermique de l'élément métallique dans l'accumulation des atomes, successivement unis en proportions définies avec un premier composé fondamental.

7. *Bromure de potassium.*

$K + Br = KBr$ .... $+94,3$
$K + Br^3 = KBr^3$ .... $+94,5$

Même remarque que pour les iodures de potassium.

8. *Sulfures de potassium et de sodium.*

$K^2 + S = K^2S$..... $+103,5$ } $+15,1$ ou $+5,0 \times 3$
$K^2 + S^4 = K^2S^4$.... $+118,6$ }

$Na^2 + S = Na^2S$... $+89,3$ } $+9,7$ ou $+3,2 \times 3$
$Na^2 + S^4 = Na^2S^4$.. $+99,0$ }

Ainsi la chaleur de formation des polysulfures alcalins, à partir des monosulfures, dégage des quantités de chaleur bien plus petites que celle du premier composé.

La même observation s'applique au polysulfure d'ammonium cristallisé.

$$AzH^4S^4 + S^2 = AzH^4S^4, \text{ dégage : } +0,3.$$

L'élément négatif s'ajoute ici au premier composé, comme dans les triiodures et tribromures, avec un dégagement de chaleur très faible.

9. *Amalgames alcalins cristallisés.*

$K + Hg^4$ (solide)................ $+27,5$ } $+0,4$
$K + Hg^{12}$........................ $+27,9$ }

$\frac{1}{4}(4Na + 7Hg)$........................ $+14,3$
$Na + Hg^4$........................ $+19,0$
$Na + Hg^6$........................ $+18,5$

L'addition du mercure (solide) au premier amalgame

dégage des quantités de chaleur décroissantes, et même à peu près nulles au delà de 4Hg. Observons qu'il s'agit toujours de composés cristallisés.

Ajoutons enfin que, dans tous les cas de ce genre, les derniers composés, formés avec des dégagements de chaleur très petits, offrent une stabilité propre fort minime, ainsi que la théorie thermochimique permettait de le prévoir : ils sont dissociés aisément par la chaleur et par les dissolvants.

§ 7. Proportions multiples. — États divers.

La question des proportions multiples est si importante en Thermochimie qu'il paraît utile de présenter tous les faits connus qui s'y rapportent; alors même que les mesures se rapporteraient à des états des corps réagissant imparfaitement comparables entre eux, comme il arrive le plus souvent dans les conditions des expériences réalisables au sein du calorimètre.

En effet, lorsque les composants et les composés n'ont pas le même état physique, on doit observer, outre la chaleur de combinaison proprement dite, la chaleur due aux changements d'états physiques (liquéfaction d'un gaz, solidification d'un liquide, variation de volume des gaz composants), à la métamorphose d'un corps amorphe en corps cristallisé; aux changements dimorphiques; laquelle quantité est proportionnelle au nombre d'équivalents fixés lors de la formation d'une molécule unique. Elle est aussi la même pour un même composant, quel que soit le corps antagoniste.

Cette double conséquence de la théorie peut être vérifiée dans divers cas, tel que celui des amalgames définis, cités plus haut : en effet, la chaleur de formation des amalgames cristallisés les plus riches en mercure, estimée à partir des plus pauvres et du mercure liquide, a été

trouvée sensiblement égale à la chaleur de fusion du mercure; en outre, elle est identique, ou peu s'en faut, pour le potassium et pour le sodium.

Mêmes remarques pour les polyiodures, polybromures, polysulfures.

De même la chaleur de formation des hydrates salins les plus complexes, comptée depuis les hydrates les plus simples (et les plus stables), est très voisine de la chaleur de solidification de l'eau. En outre, elle est la même pour les divers sels, quels qu'en soient d'ailleurs les composants.

On voit par là à quelles conditions la chaleur dégagée devient proportionnelle à l'un des éléments et indépendante du corps antagoniste.

Enfin, il est utile d'envisager les mêmes problèmes thermochimiques pour les corps dissous; condition qui introduit dans le problème un nouvel ordre de données : je veux parler des combinaisons que l'eau peut contracter avec les corps réagissants, tant composants que composés. Mais, dans l'examen des combinaisons formées dans ces conditions, il convient de noter soigneusement la diversité des circonstances sus-indiquées et d'en tenir compte, autant que possible.

Je parlerai d'abord des *combinaisons hydrogénées* et des *combinaisons des corps halogènes*, c'est-à-dire des combinaisons qui dérivent des éléments monovalents. Puis j'énumérerai les *combinaisons oxygénées*, pour lesquelles nous possédons une multitude de données thermiques, obtenues dans des conditions très diverses.

Première subdivision. — Hydrures.

1. *Chlorures d'hydrogène et analogues.*

L'expérience a donné, pour l'union du chlore et de l'hydrogène gazeux, avec formation de composés dissous :

$$\left.\begin{array}{ll} H + Cl + \text{eau} = HCl \text{ dissous.} & +39^{Cal},4 \\ H + Cl^3 + \text{eau} = HCl^3 \text{ dissous.} & +47^{Cal},0 \end{array}\right\} +9,6$$

Le chiffre + 9,6 l'emporte de $6^{Cal},6$ sur la chaleur de dissolution du chlore gazeux, Cl^2, dans l'eau pure. On voit par là que l'addition du chlore, Cl^2, au protochlorure d'hydrogène dissous, dégage de la chaleur; mais la proportion de celle-ci ne s'élève qu'au quart de la chaleur de formation du premier composé; soit au huitième pour chaque équivalent de chlore Cl surajouté.

Pour l'union de l'hydrogène avec le brome gazeux :

$$\left.\begin{array}{ll} H + Br \text{ gaz} + \text{eau} = HBr \text{ diss...} & +28,6 \\ H + Br^3 \text{ gaz} + \text{eau} = HBr^3 \text{ diss...} & +38,0 \end{array}\right\} +9,4$$

Le chiffre + 9,4 est à peu près le même que ci-dessus; mais on doit observer que ce chiffre est sensiblement égal à la chaleur de dissolution du gaz bromé dans l'eau pure.

Pour l'union de l'hydrogène avec l'iode gazeux :

$$\left.\begin{array}{ll} H + I \text{ gaz} + \text{eau} = HI \text{ diss.....} & +20,0 \\ H + I^3 \text{ gaz} + \text{eau} = HI^3 \text{ diss.....} & +33,6 \end{array}\right\} +13,6$$

Même observation pour le chiffre + 13,6, qui répond sensiblement à la transformation du gaz iode en iode dissous.

Ainsi, les trichlorure, tribromure, triiodure d'hydrogène, dans l'état dissous, se comportent comme les triiodure et tribromure de potassium solides. Ces composés n'ont guère de chaleur de formation appréciable à partir des éléments dissous, mais seulement depuis les éléments gazeux.

Dans tous les cas, si l'on envisage, au contraire, la chaleur dégagée par un seul équivalent du corps halogène, il est facile de voir que la chaleur dégagée augmente, à mesure que l'on accroît la dose de l'hydrogène combiné :

Pour Cl : depuis $\frac{1}{3}$ H	jusqu'à H,	de	+15,7	à	+39,4
Pour Br gaz	»	de	+12,7	à	+28,6
Pour I gaz	»	de	+11,2	à	+20,0

2. *Oxydes d'hydrogène.* — Ce sont l'eau et le bioxyde d'hydrogène, autrement dit *eau oxygénée.* La formation de cette dernière a été mesurée seulement pour l'état dissous :

$$\left\{\begin{array}{ll} H^2 + O = H^2O \text{ liquide}\ldots\ldots\ldots & +69{,}0 \\ H^2 + O^2 + \text{eau} = H^2O \text{ dissoute.} & +47{,}3 \end{array}\right\} -21{,}7$$

Nous rencontrons ici une anomalie, celle des combinaisons endothermiques, formables seulement par des méthodes indirectes et douées d'une constitution spéciale. Un tel phénomène est attribuable à l'introduction d'une notion nouvelle et plus compliquée, celle de la tendance à la conservation du type, autrement dit de la structure, dans les combinaisons chimiques. J'ai discuté ailleurs, d'une manière approfondie, les conditions de la formation des combinaisons endothermiques ; ce n'est pas ici le lieu d'y revenir, si ce n'est pour signaler les irrégularités que l'intervention des lois spéciales qui y président apporte à l'exercice de l'influence des proportions multiples sur la chaleur dégagée.

Remarquons toutefois, dans le cas des oxydes d'hydrogène, que l'anomalie existe parce que nous rapportons la variation pondérale des éléments à l'oxygène ; si nous convenions de la rapporter à l'hydrogène, nous aurions les relations suivantes :

$$\left.\begin{array}{ll} O + H = \frac{1}{2}(H^2O^2)\ldots\ldots\ldots\ldots & +23{,}65 \\ O + H^2 = H^2O\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & +69 \end{array}\right\} +45{,}35$$

La chaleur dégagée va ici en croissant, précisément comme plus haut pour les carbures d'hydrogène (p. 159). A la vérité, la condensation n'est pas la même pour les deux composés ; mais c'est ce qui arrive également pour l'un des quatre carbures fondamentaux, et ce que l'on observe aussi dans la série des oxydes de l'azote (*voir* plus loin).

3. Les *sulfures d'hydrogène* donnent lieu à des remarques analogues. Le persulfure d'hydrogène liquide est

formé, depuis le gaz sulfhydrique et le soufre solide, avec une absorption de $-5^{Cal},3$; nombre qui ne différerait guère de zéro, si l'on en déduisait la chaleur de liquéfaction du gaz, afin de rendre les états comparables. On se rapprocherait ainsi des trichlorures, triiodures, polysulfures alcalins, etc., plutôt que du bioxyde d'hydrogène.

4. Les *azotures d'hydrogène* forment une série fort étendue, mais dans laquelle malheureusement la comparaison ne peut être établie que pour l'état dissous, c'est-à-dire avec la complication des combinaisons secondaires, qui s'accomplissent entre les azotures et l'eau; en outre l'azote se présente ici, dans une seule molécule du composé, sous des condensations inégales.

Hydroxylamine: $Az + H(+H^2O) + eau = (AzH.H^2O)$ diss.	$-45,2$	
		$+44,4$
Hydrazine: $Az + H^2 + eau = \frac{1}{2}(Az^2H^4)$ dissoute.........	$-0,85$	
		$+21,8$
Ammoniaque: $Az + H^3 + eau = AzH^3$ dissoute..........	$+21,0$	

Dans cette série, on observe le même fait que dans celle des carbures d'hydrogène : la chaleur mise en jeu est fortement négative pour le premier composé, formé à atomes égaux. Mais, une fois ce premier terme de la série constitué, il y a dégagement de chaleur dans la formation des composés ultérieurs : soit $+44,4$ pour le second atome d'hydrogène, et $+21,8$ pour le dernier.

Si la même décroissance se poursuivait, le quatrième hydrure, qui répondrait à l'ammonium AzH^4, fournirait un nombre nul ou négatif : circonstance qui en expliquerait la non-existence, ou l'instabilité.

Pour compléter la liste des azotures d'hydrogène, il convient de parler de l'acide azothydrique

$$Az^3 + H + eau = Az^3H \text{ dissous} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -55,2$$

C'est le composé le plus endothermique de la série, du moins si l'on en évalue la formation sous son poids molé-

culaire. Si on le compare à l'hydroxylamine, supposée constituée par AzH dissous, on voit que la fixation de Az^2 donnerait lieu à une absorption de -10^{Cal}. Mais la formation de ce composé ne doit pas être discutée indépendamment de sa constitution, c'est-à-dire de son type moléculaire [1]. En réalité, c'est un composé azoïque, une diazoamine, dérivé de l'ammoniaque, par substitution de Az^2 à H^2 :

$$AzH.H^2 \ldots AzH.Az^2;$$

cela signifie qu'il dérive par perte d'eau de l'azotite d'hydrazine, envisagée comme type fondamental :

$$Az^2H^4.AzO^2H - 2H^2O.$$

Pour en évaluer la chaleur de formation, il faudrait donc l'assimiler aux nitriles de la Chimie organique, c'est-à-dire entrer dans des considérations toutes différentes de celles que j'examine ici et étrangères à la question des proportions multiples.

5. Les deux *phosphures d'hydrogène*, dont la chaleur de formation a été mesurée, offrent des états physiques et, probablement aussi, des condensations dissemblables :

P sol. $+ H^3 = PH^3$ gaz.........	$+4,9$	composé gazeux.
$P^2 + H = P^2H$ sol............	$+8,9$	
soit depuis $P + \frac{1}{2}H$..	$+4,4$	composé solide.

La chaleur de formation du premier serait accrue environ de 6^{Cal} ou 8^{Cal}, si on le solidifiait.

On voit par là qu'il y a en réalité dégagement de chaleur dans cette série, à mesure que l'hydrogène s'accumule; mais la diversité des états physiques et des condensations moléculaires ne permet pas de préciser davantage.

6. Le tableau des carbures d'hydrogène ayant été donné

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXVII, p. 302.

plus haut, je n'y reviendrai pas, si ce n'est pour observer que, dans tous les cas connus, la fixation de l'hydrogène, à partir du premier hydrure, donne lieu à un dégagement de chaleur, lequel se reproduit lors de la fixation de chaque nouvel atome de cet élément, quoique suivant une progression diverse et généralement décroissante.

Deuxième subdivision. — Chlorures et analogues.

1. *Chlorures d'iode.*

I gaz + Cl = I Cl solide.....	+13,6	+14,7 ou +7,3 × 2
I gaz + Cl^3 = I Cl^3 solide....	+28,3	

La chaleur de combinaison va en diminuant, pour chaque équivalent de chlore surajouté. Si l'on pouvait la rapporter à l'état gazeux des deux composés, le passage de l'état solide à cet état devrait produire des effets thermiques de grandeur analogues pour les deux composés, attendu qu'ils représentent tous deux une molécule. Dès lors le nombre relatif au premier chlorure serait accru, tandis que l'écart entre les deux varierait peu ; c'est-à-dire que la décroissance dans la variation des chaleurs de combinaisons s'accentuerait encore davantage.

2. *Chlorures de sélénium.*

Se^2 solide + Cl^2 gaz = Se Cl^2 liquide.......	+22,1	+ 24,1
Se^2 solide + Cl^4 gaz = Se Cl^4 solide........	+46,2	

Ici, on observe une proportionnalité approximative; qui le serait encore davantage, si l'on tenait compte de la chaleur de solidification du premier chlorure.

On remarquera que cette proportionnalité dépend ici essentiellement d'un seul des deux éléments, c'est-à-dire du chlore, conformément à une remarque déjà présentée (p. 160).

3. *Chlorures et bromures de phosphore.*

P solide + Cl^3 gaz = PCl^3 liquide.....	+ 76,6	+32,6
P solide + Cl^5 gaz = PCl^5 solide......	+109,2	

Cela fait pour chacun des trois premiers Cl...........	+25,5
» » des deux suivants..............	+16,4

Le décroissement est d'autant plus marqué, que la formation du perchlorure comprend un changement d'état physique de plus ; ce corps étant solide et le protochlorure liquide.

En sens inverse, la chaleur dégagée par le même poids de chlore croît avec la dose du phosphore combiné :

Cl + $\frac{1}{5}$P........	+ 21,8	+ 3,7.
Cl + $\frac{1}{3}$P........	+ 25,5	

Mais elle ne lui est pas proportionnelle. Le phosphore est ici pris sous l'état solide.

Cherchons quelles conditions devraient être remplies pour établir la proportionnalité, dans la supposition où tous les corps seraient envisagés à l'état gazeux.

Soient S la chaleur de fusion moléculaire du perchlorure et W sa chaleur de vaporisation, rapportée à la température ordinaire (ce nombre s'appliquant uniquement à la fraction de vapeur entièrement combinée, dans le cas où il s'agirait d'une vapeur en partie dissociée) ;

Soit W_1 la chaleur de vaporisation du protochlorure ;

Soit X la chaleur nécessaire pour amener 31gr de phosphore solide à l'état gazeux à la température ordinaire, quantité qui est susceptible de comprendre à la fois une fusion, une vaporisation et un changement allotropique. On sait d'ailleurs que le phosphore possède en fait, dès la température ordinaire, une tension de vapeur sensible.

Pour que la chaleur dégagée fût proportionnelle au

chlore combiné, on devrait avoir

$$\frac{109,2 - S - W + X}{5} = \frac{76,6 - W_1 + X}{3},$$

ce qui donnerait pour X une valeur voisine de $+ 28^{Cal}$. Or, cette valeur semble excessive, surtout si l'on remarque que le poids moléculaire du phosphore gazeux répond, d'après l'expérience, à 4 atomes; ce qui conduirait à une chaleur de transformation moléculaire voisine de 20×4, c'est-à-dire en dehors de toute analogie.

4. *Bromures de phosphore.*

P solide + Br^3 gaz. = PBr^3 liquide.....	+55,9	+21,6
P solide + Br^5 gaz. = PBr^5 cristalline..	+77,5	

Cela fait pour chacun des trois premiers Br.......	+18,6
» » des deux suivants...........	+10,8

L'écart serait plus accusé encore, si l'état physique des deux bromures était le même.

On a encore :

$Br + \frac{1}{5}P$........	+ 15,5	+ 3,1
$Br + \frac{1}{3}P$........	+ 18,6	

Cette valeur + 3,1 relative au brome, diffère peu de celle qui a été calculée pour le chlore, dans les mêmes conditions : + 3,7.

La chaleur de formation des bromures de phosphore, rapportés à l'*état solide*, a été examinée plus haut (p. 161).

5. *Chlorures d'antimoine.*

Sb + Cl^3 = $SbCl^3$ solide......	+ 91,4	+23,5
Sb + Cl^5 = $SbCl^5$ liquide.....	+104,9	

Cela fait pour chacun des trois premiers Cl.......	+30,5
» » des deux suivants...........	+11,7

Décroissement analogue à celui des chlorures de phosphore.

On a encore :

$Cl + \frac{1}{5} Sb$	$+21,0$
$Cl + \frac{1}{3} Sb$	$+30,5$

Valeurs croissantes avec la dose d'antimoine.

6. *Chlorures d'étain.*

Sn solide + $Cl^2 = SnCl^2$ solide....	$+80,9$	$+48,8$
Sn solide + $Cl^4 = SnCl^4$ liquide...	$+129,8$	

Cela fait pour chacun des deux premiers Cl.......	$+40,5$
» » des deux suivants...........	$+24,4$

Le dernier nombre serait accru probablement de 2 unités environ, si on le rapportait à l'état solide du composé ; mais cette augmentation ne modifie guère la progression précédente.

On a encore :

$Cl + \frac{1}{4} Sn$..........	$+32,4$	$+8,1$
$Cl + \frac{1}{2} Sn$..........	$+40,5$	

L'influence de la variation du poids de l'étain est peu sensible, conformément à ce qui a déjà été établi pour les bromures rapportés à l'état solide (p. 162). Faisons encore pour ces derniers le calcul relatif à l'état gazeux du brome, afin de les mieux comparer aux chlorures d'étain.

7. *Bromures d'étain.*

Sn + Br^2 gaz. = $SnBr^2$ solide.....	$+68,9$	$+45,9$
Sn + Br^4 gaz. = $SnBr^4$ solide.....	$+112,8$	

Soit pour chacun des deux premiers Br...........	$+34,4$
» des deux suivants..............	$+22,0$

On a encore :

$Br + \frac{1}{4} Sn$........	$+28,2$	$+6,3$
$Br + \frac{1}{2} Sn$........	$+34,5$	

c'est-à-dire + 25,2 pour le second atome d'étain, ajouté au premier, lequel a dégagé tout d'abord + 112,8, tant pour le brome que pour l'étain.

Ce sont toujours des progressions inégales et décroissantes avec les proportions multiples. Mais la variation thermique due à l'addition soit d'un atome de brome au bromure stanneux, soit d'un atome d'étain au bromure stannique, fournit ici des valeurs voisines : + 22,0 pour la première, + 25,2 pour la seconde.

8. Voici encore les chlorures de carbone, composés qui diffèrent entre eux par la grandeur relative de leurs poids moléculaire, c'est-à-dire du nombre d'atomes de carbone, surtout quand il s'agit de C^6Cl^6.

C diamant	+ Cl gaz.	= $\frac{1}{6}$ C^6Cl^6 solide..	+14,2	+ 8,5 + S (1)
C »	+ Cl^2 gaz.	= $\frac{1}{2}$ C^2Cl^4 liquide.	+22,7	+31,0 − S (1)
C »	+ Cl^3 gaz.	= $\frac{1}{2}$ C^2Cl^6 solide..	+53,7	+22,0 + S_1 (1)
C »	+ Cl^4 gaz.	= C Cl^4 liquide.	+75,7	

Ces nombres vont en croissant avec la dose de chlore fixée; sans qu'on puisse y rechercher aucune relation précise, en raison des changements d'état physique et de condensation. Cependant, en somme, ils ne sont pas très éloignés d'être proportionnels au chlore, comme le montre la progression suivante, rapportée à 1 atome de chlore :

Cl + $\frac{1}{4}$ C......	+ 18,9
Cl + $\frac{1}{3}$ C......	+ 17,9
Cl + $\frac{1}{2}$ C......	+ 11,4
Cl + C......	+ 14,2

Le dernier nombre est d'ailleurs trop fort, à cause de

(1) S, chaleur de solidification de $\frac{1}{2}$ C^2Cl^4.

(2) S_1, chaleur de solidification de CCl^4.

la chaleur complémentaire développée par la condensation de C^2Cl^2, chlorure normal de la série, en C^6Cl^6; condensation semblable à celle de l'acétylène en benzine, et que j'ai d'ailleurs réalisée directement sur les dérivés chlorés de l'acétylène.

Pour un atome de carbone, successivement fixé sur chacun des chlorures, de façon à former le chlorure inférieur, on a les nombres suivants :

$$-12,0; \quad -39,0; \quad (+2,8).$$

Le dernier chiffre serait sans doute négatif, s'il s'appliquait au véritable chlorure C^2Cl^2, c'est-à-dire à l'acétylène chloré, au lieu de son polymère, condensé avec dégagement de chaleur, la benzine chlorée, C^6Cl^6.

On a pour les deux oxydes du carbone

$$C + CO^2 = 2CO \text{ absorbe} \ldots \quad -42,1.$$

De même pour les hydrures, un atome de carbone, ajouté à l'hydrure supérieur pour former l'hydrure consécutif, absorbe respectivement

$$C + 3CH^4 = 2C^2H^6 \ldots\ldots \quad -10,1$$
$$C + C^2H^6 = \tfrac{3}{2}C^2H^4 \ldots\ldots \quad -45,2$$
$$C + \tfrac{1}{2}C^2H^4 = C^2H^2 \ldots\ldots \quad -43,5$$

Le dernier nombre deviendrait $+12,7$; si on le rapportait au polymère de l'acétylène C^6H^6, c'est-à-dire à la benzine gazeuse; ce qui confirme la remarque faite plus haut pour les chlorures.

On voit par là que l'addition successive du carbone à ses combinaisons hydrogénées, oxydées, chlorurées, répond en général à un phénomène endothermique. Mais cette anomalie est attribuable à l'état solide et polymérisé du carbone; elle disparaîtrait, ainsi qu'il a été dit (p. 159), si l'on rapportait toutes les réactions au carbone gazeux.

Troisième subdivision. — Oxydes.

L'étude des composés oxygénés est celle qui fournit le plus de données expérimentales pour le problème que nous examinons ici ; c'est là aussi que les anomalies, dues à la formation des combinaisons endothermiques, sont les plus nombreuses et les plus suggestives.

Nous allons passer en revue ces composés, en suivant l'ordre de valence des éléments unis avec l'oxygène.

I. — *Combinaisons du chlore et des éléments halogènes.*

1. *Oxydes du chlore.* — L'expérience a donné pour les oxydes du chlore, envisagés à l'état dissous :

$Cl^2 + O +$ eau $= Cl^2O$ diss. (anhydre) .... $-5,7$ (¹)
$Cl^2 + O^5 (+ H^2O) +$ eau $= Cl^2O^5, H^2O$ ou $2ClO^3H$ diss. : $-25,0$
$Cl^2 + O^7 (+ H^2O) +$ eau $= Cl^2O^7, H^2O$ ou $2ClO^4H$ diss. : $+ 9,2$

Les deux premiers termes sont endothermiques, avec des valeurs absolues croissantes ; mais le troisième terme est exothermique, ce qui ne fournit aucune relation régulière.

Au contraire, si l'on rapporte ces valeurs à un même poids d'oxygène, $O = 16$:

$O + Cl^2 +$ eau $= Cl^2O$ dissous absorbe ...... $-5,7$
$O + \frac{1}{5} Cl^2 +$ eau $= \frac{1}{5} Cl^2O^5$ diss. » ..... $-5,0$
$O + \frac{1}{7} Cl^2 +$ eau $= \frac{1}{7} Cl^2O^7$ diss. » ..... $+1,3$

Ainsi un premier composé endothermique étant constitué, il y a ensuite dégagement de chaleur, à mesure que la dose de chlore diminue ; dégagement faible d'abord, mais qui s'élève à $+ 6^{Cal},3$, en passant du deuxième terme au

(¹) Ce nombre répond à la formation de deux molécules salines.

dernier. Cette circonstance, jointe à l'accroissement correspondant des chaleurs de neutralisation des acides, rend compte, ainsi que je l'ai montré ailleurs, des transformations des oxydes du chlore les uns dans les autres. Les nombres eux-mêmes se rapportent d'ailleurs à des conditions physicochimiques trop différentes, pour comporter une comparaison plus étroite.

2. Les *oxydes du brome* donnent lieu à des remarques semblables :

Br^2 gaz + O + eau = Br^2O dissous	$-10^{Cal},8$
Br^2 gaz + O^5(+ H^2O) + eau = Br^2O^5,H^2O dissous, ou $2BrO^3H$	$-44,\ 0$
Soit pour chaque atome, O combiné	$-\ 8,\ 8$

Les deux oxydes sont endothermiques.

En outre, en passant du premier terme au second, il y a un dégagement de chaleur, faible d'ailleurs, comme avec le chlore.

3. Avec les *oxydes de l'iode*, les choses se passent autrement :

I^2 gaz + O + eau = I^2O dissous, la chaleur mise en jeu paraît voisine de zéro.

I^2 gaz + O^5(+ H^2O) + eau = I^2O^5,H^2O, ou $2IO^3H$ diss.	$+60,0$
soit pour chaque atome, O, uni avec l'iode	$+12,0$
I^2 gaz + O^7 + (H^2O) + eau = I^2O^7,H^2O, ou $2IO^4H$ diss.	$+38,0$
soit pour chaque atome, O, uni avec l'iode	$+\ 5,4$

Le caractère endothermique de la formation de l'acide hypoiodeux a été constaté par expérience, depuis l'iode solide; mais la valeur absolue de la chaleur absorbée étant mal connue, ce même caractère est incertain depuis l'iode gazeux.

Quant à la formation des deux autres oxydes de l'iode au moyen des éléments, elle est sans aucun doute exothermique, quoique avec une progression irrégulière. En effet, de l'acide hypoiodeux à l'acide iodique, il y a

dégagement de chaleur; mais ce dernier représente un maximum, la transformation en acide periodique étant endothermique. Elle répond en effet à une absorption de $-22^{Cal},0$ pour O^2 fixé en dernier lieu.

Cette relation est contraire à celle qui a été reconnue pour l'acide perchlorique. Aussi l'acide periodique est-il moins stable que l'acide iodique; tandis que l'acide perchlorique étendu est plus stable que l'acide chlorique. Une semblable interversion thermique pour le composé peroxydé rappelle celle qui a lieu dans la formation du bioxyde d'hydrogène, au moyen de l'eau, et de l'acide persulfurique, au moyen de l'acide sulfurique. Elle met en évidence une relation intéressante, à savoir que, à côté de la tendance au dégagement croissant de chaleur résultant de l'intervention de la loi des proportions multiples, il s'exerce des influences inverses, manifestées dans un grand nombre de cas lors de la formation des combinaisons endothermiques.

II. – *Soufre et éléments analogues.*

1. Les oxydes du soufre sont nombreux et doués de caractères singuliers; leur chaleur de formation se rattache cependant à des lois assez régulières. Ces oxydes sont tous doués de propriétés acides et la plupart n'ont été étudiés que dans l'état dissous; nous sommes donc obligé de prendre cet état comme base générale de nos comparaisons.

Donnons d'abord la liste des composés oxygénés du soufre, en la dressant d'après le nombre des atomes des deux éléments, soufre et oxygène, et suivant les formules ordinaires; quoique ces dernières ne paraissent pas représenter les véritables poids moléculaires des acides thioniques :

			Pour O.	Pour S.
Acide sulfureux	$S + O^2 + \text{eau} = SO^2$ dissous :	$+77{,}6^{\text{Cal}}$	+ 38,8	+ 77,6
» sulfurique	$S + O^3 (+ H^2O) + \text{eau} = SO^3, H^2O$ dissous :	+141,1	+ 47,0	+141,1
» hyposulfureux	$S^2 + O^2 (+ H^2O) + \text{eau} = S^2O^2, H^2O$ dissous :	+ 72,7	+ 36,3	+ 36,3
» hydrosulfureux	$S^2 + O^3 (+ H^2O) + \text{eau} = S^2O^3, H^2O$ dissous :	+ 86,1	+ 28,7	+ 43,0
» hyposulfurique	$S^2 + O^5 (+ H^2O) + \text{eau} = S^2O^5, H^2O$ dissous :	+208,0	+ 41,6	+104,0
» persulfurique	$S^2 + O^7 (+ H^2O) + \text{eau} = S^2O^7, H^2O$ dissous :	+247,4	+ 35,3	+123,7
» trithionique	$S^3 + O^5 (+ H^2O) + \text{eau} = S^3O^5, H^2O$ dissous :	+203,9	+ 40,8	+ 68,0
» tétrathionique	$S^4 + O^5 (+ H^2O) + \text{eau} = S^4O^5, H^2O$ dissous :	+192,2	+ 38,4	+ 48,0
» pentathionique	$S^5 + O^5 (+ H^2O) + \text{eau} = S^5O^5, H^2O$ dissous :	+197,3	+ 39,5	+ 39,5

On voit tout d'abord qu'il n'existe aucune relation générale entre la chaleur dégagée et le nombre d'atomes de soufre, au moins dans les conditions d'état dissous.

Si l'on compare maintenant les composés qui renferment une même dose d'oxygène, unie à des proportions de soufre inégales, tels que

SO^2 et S^2O^2, SO^3 et S^2O^3, S^2O^5 et S^3O^5, S^4O^5, S^5O^5,

la chaleur dégagée décroît, pour un même poids de soufre total, combiné avec le même nombre d'atomes d'oxygène; sans qu'il y ait d'ailleurs de progression régulière dans la décroissance. En effet, l'addition successive du soufre à un composé plus riche en oxygène :

$S + SO^2$ absorberait............	$-$ 4,9
$S + SO^3$ »	$-$55,0
$S + S^2O^5$ »	$-$ 4,1
$S + S^3O^5$ »	$-$11,7
$S + S^4O^5$ dégagerait............	+ 5,1

On reviendra tout à l'heure sur les acides thioniques, spécialement sur ceux qui renfermeraient 5 atomes d'oxygène, d'après les formules précédentes, mais en les comparant d'après leur constitution véritable.

Si nous rapportons, au contraire, les combinaisons à une même dose d'oxygène, les écarts sont bien moindres. En particulier, dans la série suivante, la chaleur dégagée est à peu près la même, pour un même poids d'oxygène.

S^2O^2	acide hyposulfureux; pour O combiné.....	+36,3
S^2O^4	» sulfureux........................	+38,8
S^2O^5	» hyposulfurique....................	+41,6
S^3O^5	» trithionique......................	+40,8
S^4O^5	» tétrathionique....................	+38,4
S^5O^5	» pentathionique....................	+39,5

Mais si l'on serre la comparaison de plus près, on

s'aperçoit que la relation entre la variation de la chaleur dégagée et l'accroissement de la dose d'oxygène offre des oscillations singulières :

$S^2 + O^2 = S^2O^2$: + 72,7, ou..........	$+36,3 \times 2$	
$S^2O^2 + O = S^2O^3$......................		$-7,6$
$S^2O^2 + O^2 = S^2O^4$ (ou $2SO^2$) : + 82,5, ou..	$+41,2 \times 2$	
$S^2O^4 + O = S^2O^6$......................	$+52,8$	
$S^2O^5 + O = S^2O^6$ (ou $2SO^3$)..............	$+74,2$	
$S^2O^6 + O = S^2O^7$......................		$-34,8$

Deux des combinaisons successives sont donc endothermiques; les quatre autres étant exothermiques. Si nous nous attachons d'abord à ces dernières, nous observons que l'accroissement de la chaleur dégagée par les combinaisons exothermiques est plus rapide que celui de la proportion de l'oxygène. Mais les travaux moléculaires représentés par ces dégagements de chaleur s'appliquent à des phénomènes complexes, tels que :

1° La formation des composés envisagée à partir du soufre solide; tandis qu'il conviendrait en théorie de la rapporter au soufre gazeux, et même au soufre gazeux monocondensé, c'est-à-dire dont le poids moléculaire serait égal à + 64, au lieu du poids moléculaire triple, 96, qui répond à la vapeur de soufre au voisinage de son point d'ébullition;

2° La condensation inégale des composés; la molécule des uns renfermant un atome de soufre et celle des autres, deux atomes ou un plus grand nombre;

3° La combinaison de ces oxydes, supposés anhydres, avec l'eau; combinaison qui ne forme pas d'hydrates stables dans le cas de l'acide sulfureux; tandis qu'elle produit des hydrates très stables dans le cas de l'acide sulfurique. On devrait donc distinguer, dans ce dernier cas, l'effet thermique produit par une combinaison ultérieure, celle de l'eau et de l'oxyde, effet qui s'ajoute à celui de la formation de l'oxyde proprement dit;

4° Les changements d'états des composés, qui sont amenés de l'état gazeux, comme pour les acides sulfureux et sulfurique anhydres, à l'état dissous.

Cette analyse montre pourquoi on ne saurait prétendre obtenir des données régulières par la comparaison pure et simple, c'est-à-dire brute, des valeurs observées.

Ce n'est pas tout : je rappellerai encore qu'un certain nombre des composés, tels que l'acide hydrosulfureux et l'acide persulfurique, sont formés à partir des corps déjà oxydés qui les précèdent avec absorption de chaleur; c'est-à-dire en vertu de mécanismes spéciaux de substitution et de conservation de type; mécanismes analogues à ceux qui président à la production du bioxyde d'hydrogène, et dont les effets sont tout différents de ceux de la combinaison directe, produite par l'addition pure et simple des éléments (*voir* p. 168).

Attachons maintenant aux acides de la série thionique, acides dans lesquels la condensation du soufre va croissant et dont la constitution ne s'explique pas davantage par les considérations et les formules admises jusqu'à ce jour, lesquelles reposeraient sur une simple addition des éléments.

En effet, j'ai montré (¹) que ces acides complexes sont, en réalité, des anhydrides condensés, résultant de la combinaison de certains acides plus simples, tels que les acides hyposulfureux et sulfureux. Cette conclusion résulte de l'étude de leurs dédoublements par les alcalis, dédoublements accomplis avec un dégagement de chaleur que j'ai mesuré et qui est dû à la régénération de sels plus simples, avec accroissement dans la capacité de saturation des acides qui concourent à former ces sels. Ces réactions fondamentales prouvent que le poids moléculaire de la plupart des acides thioniques les plus condensés est

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6ᵉ série, t. XVII,

double de celui qui a été adopté jusqu'à présent, c'est-à-dire dans les formules transcrites plus haut. On a, par exemple, d'après mes nouvelles formules :

Acide pentathionique : $5S^2O^2$ dissous $= S^{10}O^{10}$ dissous, réaction qui dégagerait .... $+31,1$
Acide tétrathionique : $3S^2O^2$ diss. $+ 2SO^2$ dissous $= S^8O^{10}$ dissous, réaction qui dégagerait........... $+11,1$
Acide trithionique : $2S^2O^2$ diss. $+ 3SO^2$ dissous $= S^6O^{10}$ dissous, réaction qui dégagerait........... $+28,6$

Ce sont ces quantités de chaleur, résultant de la combinaison des premiers composés oxygénés entre eux, qui expliquent les irrégularités apparentes observées dans la série thionique.

2. *Oxydes du sélénium :*

$Se + O^2 +$ eau $= SeO^2$ dissous : $+51,5$; ou .... $+25,7\times2$,
$Se + O^3(+H^2O) +$ eau $= SeO^3,H^2O$ diss.: $+73,6$; ou $+24,5\times3$.

Il y a ici proportionnalité approchée entre l'oxygène et la chaleur dégagée. Mais en réalité l'effet est complexe, l'acide sélénieux étant un anhydride et l'acide sélénique un hydrate. En outre, suivant que l'on prendra le sélénium sous tel ou tel état initial, les rapports précédents seront modifiés.

3. *Oxydes du tellure :*

$Te + O^2 = TeO^2$ solide : $+78,3$; ou .... $+39,1\times2$,
$Te + O^3 +$ eau $= TeO^3$ dissous : $+99,5$; ou $+33,2\times3$.

Mêmes observations, les états physique et chimique des divers corps mis en jeu n'étant pas comparables. En outre, suivant que l'on prendra le tellure sous tel ou tel état initial, la chaleur totale pourra baisser de 24^{Cal}; ce qui altérerait fortement les rapports précédents.

III. — *Éléments trivalents.* — *Azote et congénères.*

1. Les *oxydes de l'azote* offrent un intérêt exceptionnel, parce qu'ils résultent de l'union de deux gaz et que la chaleur de formation de tous ces oxydes a pu être mesurée dans l'état gazeux.

$Az^2 + O = Az^2O$	Az^2O	: $-20,6$
$Az + O = AzO$: $-21,6$, soit pour.........	Az^2O^2	: $-43,2$
$Az^2 + O^3 = AzO^3$..........................	Az^2O^3	: $-21,4$
$Az + O^2 = AzO^2$ vers 200° : $-7,8$		
» vers 26°.................	Az^2O^4	: $-5,0$
$Az^2 + O^5 = Az^2O^5$.........................	Az^2O^5	: $-1,2$

Tous ces composés sont endothermiques. Mais la progression thermique y est singulière; le bioxyde étant formé avec une absorption de chaleur plus considérable que le protoxyde.

Au contraire, le bioxyde joue le rôle d'un radical véritable, à partir duquel les autres oxydes sont formés directement et avec des dégagements de chaleur de plus en plus considérables, quoique suivant une progression décroissante. Je les ai déjà examinés à ce point de vue et il est inutile d'y revenir (p. 155). Je signalerai également les deux condensations différentes que présente l'azote, dans une molécule unique de ses divers composés; inégalité de condensation qui rend les comparaisons irrégulières.

Remarquons encore que l'union de l'azote avec le bioxyde d'azote

$$AzO + Az = Az^2O$$

répondrait à un phénomène thermique presque nul, mais positif : $+1,0$. Ce phénomène répond d'ailleurs à une condensation d'un tiers dans le mélange gazeux.

En fait, le protoxyde d'azote joue un rôle à part, parmi les divers oxydes de cet élément : en réalité, c'est un nitrile, dérivé de l'azotate d'ammoniaque. C'est donc à ce

type qu'il faudrait de le rapporter, pour en discuter la chaleur de formation.

Cependant il existe un acide correspondant, l'acide hypoazoteux, et c'est cet acide qu'il convient de comparer de préférence avec les deux autres acides oxyazotés. Donnons-en donc les chaleurs de formation, à l'état dissous :

		Cal	
Acide hypoazoteux :	$Az^2 + O$ $(+ H^2O) +$ eau $= Az^2O, H^2O$ dissous	$-$ 64,6	
			$+$58,2
Acide azoteux :	$Az^2 + O^3 (+ H^2O) +$ eau $= Az^2O^3, H^2O$ ou $2AzO^2H$ diss.	$-$ 8,4	
			$+$33,0
Acide azotique :	$Az^2 + O^5 (+ H^2O) +$ eau $= Az^2O^5, H^2O$ ou $2AzO^3H$ diss.	$+$ 28,6	

En présentant les faits de cette manière, nous observons, comme dans les cas normaux, un accroissement continu dans la chaleur dégagée avec la proportion d'oxygène; quoique la progression aille en diminuant, ainsi qu'il arrive d'ordinaire.

2. Au point de vue thermique, la formation des *oxydes du phosphore* peut être calculée seulement depuis le phosphore solide, cet élément présentant des états multiples. Jusqu'ici en outre, ils ne sauraient être comparés entre eux que dans l'état dissous, c'est-à-dire en tant qu'acides hydratés; de tels acides exigeant, pour être constitués, la fixation préalable de trois molécules d'eau. Cette dernière enfin constitue deux molécules de chacun de ces acides. Ce sont là des complications multiples, dont il conviendrait de tenir compte dans l'analyse exacte des phénomènes.

On a trouvé, dans les conditions actuelles, et sans aucune discussion :

$P^2 + O$ $(+ 3H^2O) +$ eau $= P^2O, 3H^2O$ ou $2PH^3O$ dissous :	$+$ 80,8	
		$+$ 169,8
$P^2 + O^3 (+ 3H^2O) +$ eau $= P^2O^3, 3H^2O$ ou $2PH^3O^3$ dissous :	$+$ 250,6	
		$+$ 150,3
$P^2 + O^5 (+ 3H^2O) +$ eau $= P^2O^5, 3H^2O$ ou $2PH^3O^4$ dissous :	$+$ 400,9	

Un atome d'oxygène dégage ainsi successivement

$$+80,8;\quad +84,9;\quad +75,1;$$

Nombres peu éloignés les uns des autres. Si l'on pouvait les évaluer depuis le phosphore gazeux, la première valeur serait, suivant toute probabilité, la plus forte; c'est-à-dire que la progression thermique irait en décroissant, pour une même dose d'oxygène fixée successivement.

3. *Les oxydes de l'arsenic* peuvent être comparés entre eux à l'état anhydre et à l'état dissous; dans ce dernier état, l'acide arsénieux reste anhydre, tandis que l'acide arsénique forme un hydrate; ce qui ne permet pas une comparaison régulière.

$As^2 + O^3 = As^2O^3$ solide :	$+156,4$	}	$+62,6$
$As^2 + O^5 = As^2O^5$ solide :	$+219,0$	}	

Pour As^2O^3 dissous :	$+148,5$	}	$+76,5$
Pour As^2O^5 dissous (c.-à-d. $2AsO^4H^3$) :	$+225,0$	}	

Il y a, sous les deux états, progression thermique. En effet

Dans l'état solide, chaque O dégage successivement....	$+52,1$	et	$+31,4$
Dans l'état dissous, » »	$+49,5$	et	$+38,2$

C'est-à-dire qu'il y a un décroissement dans la progression thermique; décroissement qui serait plus marqué avec les corps anhydres, si on pouvait le calculer depuis As^2 gazeux. Pour l'état dissous, l'intervalle est moindre, à cause de la réaction additionnelle, due à la formation d'un acide hydraté.

IV. — *Éléments quadrivalents.*

Les oxydes de carbone ont été examinés plus haut, en raison des considérations spéciales auxquelles donne lieu l'état polymérisé de cet élément (p. 157). C'est pourquoi

je parlerai ici seulement de l'étain et de ses oxydes anhydres.

$$\left.\begin{array}{l} Sn + O = SnO : + 70,7 \\ Sn + O^2 = SnO^2 : + 141,8 \end{array}\right\} + 71,1.$$

Il y a proportionnalité de la chaleur dégagée avec l'oxygène combiné ; comme si l'étain ne jouait pas de rôle dans la perte d'énergie : ce qui signifie en réalité que son rôle propre est compensé, et peut-être au delà, par la perte d'énergie due à la transformation de cet élément en corps solide, depuis l'état gazeux.

La nécessité de tenir compte, au moins en théorie, de cette dernière perte s'applique d'une manière générale aux combinaisons métalliques que nous allons envisager.

V. — *Chlorures de métaux et analogues.*

1. *Potassium.* — Les deux bromures et les deux iodures de potassium, rapportés à l'état solide, ont été examinés plus haut (p. 163 et 164).

On a vu que l'influence des deux atomes de brome, ou d'iode, ajoutés au bromure ou à l'iodure monoatomique pour former un tribromure ou un triiodure, est très faible. Il en résulte que chaque atome de potassium, ajouté aux derniers sels, pour lesramener à l'état monoatomique, dégage presque la même quantité de chaleur que le premier atome entré en combinaison.

2. *Baryum.*

$$BaBr^2 \text{ dissous} + Br^4 \text{ gaz} = BaBr^6 \text{ dissous} : + 19^{Cal},6.$$

Ce chiffre est égal à $+ 4^{Cal},8$, avec le brome liquide. En tous cas, il donne lieu aux mêmes remarques que pour le potassium.

3. *Manganèse. — Chlorures.*

$$Mn + Cl^2 \text{ gaz} = MnCl^2 \text{ dissous} : + 128,6,$$
$$MnCl^2 \text{ dissous} + nHCl + Cl^2 \text{ gaz}$$
$$= MnCl^4 (+ nHCl) \text{ dissous} : + 9^{Cal},2.$$

Le perchlorure de manganèse existe à l'état de chlorhydrate dissous. On voit que la chaleur de combinaison des deux derniers atomes de chlore est bien inférieure à celle des premiers; précisément comme pour le perchlorure d'hydrogène et le triiodure de potassium. Aussi le perchlorure de manganèse est-il aisément dissociable; il sert d'intermédiaire à la préparation du chlore, au moyen du bioxyde de manganèse, cet oxyde se dissolvant d'abord dans l'acide chlorhydrique à froid, sans dégagement de chlore.

On voit encore que la dissolution du manganèse métallique dans le perchlorure dégagerait une quantité de chaleur peu inférieure à l'union directe du métal avec le chlore.

Bromures.

$$\left.\begin{array}{l} Mn + Br^2 \text{ gaz} = MnBr^2 \text{ dissous : } + 114,4 \\ Mn + Br^3 \text{ gaz} = MnBr^3 \text{ dissous : } + 120,1 \end{array}\right\} + 5,7.$$

Le sesquibromure a une chaleur de formation minime depuis le protobromure, et qui surpasse seulement de $+2^{Cal}$ la chaleur de vaporisation de chaque atome de brome. Elle est comparable à celle de l'iodure ferrique, du perchlorure manganique et des periodures alcalins.

4. *Fer. Sels haloïdes.* — On doublera les formules des protosels, pour les rendre comparables au poids moléculaire des persels. Commençons par les chlorures, les seuls qui aient été étudiés, au point de vue thermique, dans l'état solide.

5. *Fer.* — *Chlorures.*

	Solide.		Dissous.	
$Fe^2 + Cl^4 = Fe^2Cl^4$	$+164,4$	$+27,8$; ou $+13,9 \times 2$	$+200,2$	$+55,5$; ou $27,7 \times 2$
$Fe^2 + Cl^6 = Fe^2Cl^6$	$+192,2$		$+255,7$	

Les quatre premiers atomes de chlore dégagent chacun en moyenne :

$+ 42^{Cal}$ à l'état solide; $+ 50^{Cal}$ à l'état dissous.

Les deux derniers :

$+7^{Cal}$ à l'état solide; $+28^{Cal}$ à l'état dissous.

La décroissance dans la progression est très marquée pour les deux cas; elle est d'ailleurs bien moindre pour l'état dissous que pour l'état solide, à cause de la formation des hydrates stables.

En sens inverse, chaque atome de fer, Fe, qui concourt à former le perchlorure anhydre, dégage $+86,1$; pour le perchlorure dissous : $+127,9$.

Or, si l'on ajoute un nouvel atome de fer, pour ramener ce dernier composé à l'état de protosel :

$Fe + Fe^2Cl^6 = 3FeCl^2$, dégage à l'état anhydre : $+54,6$
dissous : $+44,6$

Il y a également décroissance dans la progression.

Fluorures	$Fe^2 + F^4 = Fe^2F^4$ dissous : $+254,2$ $Fe^2 + F^6 = Fe^2F^6$ » $+335,1$	$+80,9$; ou $+40,4 \times 2$.
Bromures	$Fe^2 + Br^4$ gaz $= Fe^2Br^4$ dissous : $+171,8$ $Fe^2 + Br^6$ gaz $= Fe^2Br^6$ » $+212,1$	$+40,3$; ou $+20,1 \times 2$.
Iodures	$Fe^2 + I^4$ gaz $= Fe^2I^4$ dissous : $+122,6$ $Fe^2 + I^6$ gaz $= Fe^2I^6$ » $+139,1$	$+16,5$; ou $+8,2 \times 2$.

La chaleur de formation est toujours plus faible pour le second degré de combinaison (changement des sels ferreux en sels ferriques).

En outre, cette dernière quantité diminue quand on passe du fluor au chlore, au brome, à l'iode. La progression est telle que la chaleur de formation de l'iodure ferrique depuis l'iodure ferreux, soit $+8,2$ par atome d'iode, diffère peu de la chaleur de vaporisation de l'iode, $+6,8$. En d'autres termes, la chaleur de formation de l'iodure ferrique, au moyen de l'iode solide et de l'iodure ferreux dissous, est presque nulle; je veux dire du même ordre de grandeur que la chaleur de formation des periodures et des perbromures alcalins : ce qui montre bien que ces derniers doivent figurer, au même titre que les

sels ferriques, dans la liste normale des combinaisons. L'iodure ferrique, d'ailleurs, de même que les periodures alcalins, est aisément dissociable.

Remarquons encore que l'addition d'un atome de fer avec une molécule double des sels ferreux : chlorure, bromure, iodure, fluorure dissous, dégage sensiblement la même quantité de chaleur : $+45^{Cal}$ environ.

C'est là une conséquence des lois générales qui président à la chaleur de neutralisation des bases par les acides, lois d'après lesquelles le remplacement d'une base par une autre base en présence d'un acide quelconque, *avec formation d'un sel soluble,* dégage une quantité de chaleur à peu près constante. Soient, en particulier, les sels de protoxyde et de peroxyde de fer : la différence entre les chaleurs de neutralisation de ces deux oxydes par un équivalent d'un même acide étendu, c'est-à-dire par

$$HCl,\ AzO^3H,\ \tfrac{1}{2}SO^4H^2\ldots,$$

a été trouvée, par expérience, pour HCl : $+5,2$; les mêmes nombres étant admis pour HBr et HI; pour HF : $+5,4$; pour AzO^3H : $+4,8$; pour $C^2H^4O^2$: $+5,4$; pour $\frac{1}{2}SO^4H^2$: $+6,7$. Ces nombres varient d'ailleurs sensiblement avec la dilution. Ils montrent que la loi précédente n'est qu'approchée. En tous cas, ils ne s'écartent pas beaucoup les uns des autres pour les quatre hydracides. Envisageons maintenant les deux cycles suivants, compris entre un même état initial et un même état final. Soit donc le système initial

$$3Fe + O^3 + 6HCl \text{ étendu.}$$

Premier cycle :

$2Fe + 3O = Fe^2O^3$, dégage .... A.
$6HCl$ étendu $+ Fe^2O^3 = Fe^2Cl^6$ dissous $+ 3H^2O$, dégage : $6N_1$.
$Fe + Fe^2Cl^6$ étendu $= 3FeCl^2$ dissous, dégage.......... X.

On a donc pour l'état final :

$$3FeCl^2 \text{ dissous} + 3H^2O : X + 6N_1 + A.$$

Deuxième cycle :

$3Fe + 3O = 3FeO$, dégage........................... $3B$,
$6HCl$ étendu $+ 3FeO = 3FeCl^2$ dissous $+ 3H^2O$, dégage : $6N$.

Soit pour l'état final :

$$3FeCl^2 \text{ dissous} + 3H^2O : 3B + 6N.$$

D'où résulte :

$$X + 6N_1 + 3A = 3B + 6N,$$

c'est-à-dire

$$X = 3(B - A) + 6(N - N_1).$$

La chaleur dégagée par la fixation du fer sur le perchlorure dépend donc uniquement de la différence entre les chaleurs d'oxydation du fer dans ses deux oxydes, accrue de la différence des chaleurs de neutralisation de ces oxydes.

De même, pour les sels ferreux et ferriques formés par un autre hydracide, et plus généralement par un acide quelconque. Si donc la différence $N - N_1$ est la même pour d'autres acides que pour les hydracides, la chaleur dégagée par la dissolution du métal dans le persel sera la même que dans le cas des hydracides. Avec les sulfates, la différence des chaleurs de neutralisation étant supérieure de $1^{Cal},5$, il doit y avoir, pour la dissolution du métal dans le persel, un écart de 9^{Cal}, soit le cinquième environ.

Les mêmes démonstrations s'appliquent à tout métal dont les oxydes sont susceptibles de former deux séries de sels solubles, tels que le manganèse ou l'étain; mais je ne connais guère d'autre exemple que le fer, qui ait été étudié au point de vue thermique. Les développements précédents n'en sont pas moins intéressants pour la discus-

sion des relations thermiques relatives aux proportions multiples des combinaisons.

6. *Cuivre :*

$Cu^2 + Cl^2 = Cu^2Cl^2$ solide ou $2CuCl$: $+70,8$; ou $+35,4 \times 2$.
$Cu + Cl^2 = CuCl^2$ solide : $+51,4$; dissous : $+62,5$.

Ainsi, un atome de cuivre, uni successivement à deux atomes de chlore, dégage $+35,4$ et $+16,0$; les composés étant solides et anhydres. Si le bichlorure était dissous, l'intervalle serait réduit à moitié : $+8,3$; mais l'état des deux composés n'est plus comparable.

Si l'on préfère doubler le poids moléculaire du chlorure cuivreux, les deux atomes de cuivre, successivement combinés avec un même poids de chlore, dégageront $+51,4$ et $+29,4$. Dans tous les cas, la chaleur dégagée va en décroissant.

7. *Plomb.* — Le plomb forme, comme le manganèse, un perchlorure correspondant au bioxyde, et rendu plus stable par sa combinaison avec l'acide chlorhydrique. Mais la chaleur de formation n'en a pas été mesurée.

8. *Thallium :*

$$\left.\begin{array}{l} Tl + Br \text{ gaz} = TlBr \text{ dissous} : +41,4 \\ Tl + Br^3 \text{gaz} = TlBr^3 \text{ dissous} : +67,9 \end{array}\right\} +26,5, \text{ ou } +13,2 \times 2.$$

La progression thermique est décroissante, comme pour les cas précédents, ainsi que la stabilité; précisément comme pour les tribromures et triiodures alcalins, et pour les perchlorures précédents. Si l'on retranche la chaleur de vaporisation du brome, l'écart thermique pour chaque atome de brome ajouté au protobromure sera réduit à $+9^{Cal},5$.

Mêmes remarques qu'avec le manganèse et le fer, quant aux résultats thermiques de l'addition du métal au perbromure, de façon à reproduire un protosel.

9. *Mercure :*

$Hg^2 + Cl^2 = Hg^2Cl^2$ ou $2HgCl$ solide. + 60,4, ou +30,2 × 2
$Hg + Cl^2 = HgCl^2$................ + 53,3.

Un atome de mercure, uni successivement à 2 atomes de chlore, dégage : + 30,2 et + 23,3.

Si l'on préfère doubler le poids moléculaire du chlorure mercureux, les 2 atomes de mercure, successivement unis avec un même poids d'oxygène, dégageront + 53,3 et + 6,1.

La faible valeur indiquée pour le second terme montre que le mercure doit s'en séparer aisément.

Cet écart thermique est à peu près le même entre 2 atomes de mercure, unis successivement à un même poids de brome (p. 163).

Entre 2 atomes de mercure, unis successivement à un même poids d'iode, l'écart thermique est sensiblement nul (p. 163). Cette dernière relation semble donc fort générale pour les periodures métalliques.

10. *Argent. — Chlorures :*

$Ag + Cl = AgCl$....... + 29,0
$Ag^2 + Cl = Ag^2Cl$...... + 29,5; ou + 14,7 × 2.

Le second atome d'argent dégage une quantité de chaleur presque nulle; ce qui répond aux relations signalées pour le mercure, en les accentuant davantage.

Fluorures :

$Ag + F = AgF$..... + 23,2
$Ag^2 + F = Ag^2F$.... + 23,9; soit + 11,9 × 2.

Mêmes observations.

On voit par cet exposé que le fait de la décroissance thermique avec le nombre d'atomes de l'élément halo-

gène métallique, surajoutés au composé normal, est un fait général dans l'étude des composés halogènes des métaux : dans tous les cas, on aboutit à des composés formés avec un dernier dégagement de chaleur faible ou nul.

Les conclusions théoriques relatives à l'atomicité des éléments que l'on a coutume de tirer de l'existence des persels de fer ou de mercure, par exemple, sont donc légitimes au même degré pour les persels de potassium ou d'argent.

VI. — *Oxydes métalliques.*

1. *Les peroxydes de potassium et de sodium* sont connus; mais leur chaleur de formation n'a pas été déterminée, pas plus que celle des nombreux peroxydes métalliques que l'on peut obtenir avec le concours du bioxyde d'hydrogène.

2. L'hydroxylamine dissoute pourrait être envisagé comme un *peroxyde d'ammonium :*

$$\left.\begin{array}{l} Az + H^5 + O = (AzH^3 + H^2O)\text{ diss., ou } \left.\begin{array}{c}AzH^4\\H\end{array}\right\} O : +90{,}0 \\ Az + H^5 + O^2 = (AzH^3O + H^2O)\text{ diss., ou } \left.\begin{array}{c}AzH^4\\H\end{array}\right\} O^2 : +92{,}8 \end{array}\right\} +1{,}8.$$

Ce peroxyde d'ammonium serait assimilable aux peroxydes de baryum et de manganèse. Le premier peroxyde représenterait, en réalité, un hydrate instable, dont on connaît seulement l'anhydride. Mais il y a cette différence essentielle que ce peroxyde ne se dédouble pas en protoxyde et oxygène. La discussion de cette manière de voir nous entraînerait trop loin.

3. *Bioxyde de baryum :*

$$Ba + O = BaO \text{ anhydre, dégage } A^{Cal},$$

A étant une quantité de grandeur comparable à la cha-

leur d'oxydation du strontium (+ 131,2). Puis

$$BaO + O = BaO^2, \text{ dégage : } + 12,1.$$

La décroissance thermique est évidente.

4. *Chrome :*

$$Cr^2O^3 \text{ (précip.)} + O^3 \text{gaz} + \text{eau} = 2CrO^3 \text{ dissous : } + 16^{Cal},4;$$
$$\text{soit} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +5,5 \times 3$$

Il n'est pas douteux que ce nombre ne soit fort inférieur à la chaleur dégagée par les premiers atomes d'oxygène unis au chrome.

Une addition ultérieure d'oxygène engendre l'acide perchromique, Cr^2O^7 ou CrO^4; mais, d'après les propriétés de ce composé instable, cette addition d'oxygène répond à un phénomène endothermique, comme dans le cas de l'acide persulfurique.

5. *Manganèse :*

		Pour O.
$Mn + O = MnO$ (hydrate précipité)........	$+95,1$	$+21,6$
$Mn + O^2 = MnO^2$(hydrate précipité)......	$+116,7$	
$Mn^2 + O^7(+H^2O) + \text{eau} = Mn^2O^7, H^2O$ diss. ou $2MnO^4H$:	$+187,7$	

L'addition des 5 derniers atomes d'oxygène répond dès lors à une absorption de chaleur, soit

$$187,7 - 2,334 = -45,7,$$

c'est-à-dire $-9,1$ pour un atome d'oxygène.

Les deux premiers oxydes donnent lieu à la même remarque que le chlorure du même métal ; tous deux étant exothermiques, avec des valeurs thermiques décroissantes avec la fixation graduelle de l'oxygène. Mais le dernier composé oxydé est endothermique ; ce qui accuse une constitution toute spéciale, ainsi qu'il a été dit plus haut. Sa fonction chimique est d'ailleurs toute différente, et en outre la formation de ce corps, à l'état d'acide dissous et hydraté, n'est pas comparable à celle des deux premiers oxydes, précipités insolubles.

Si l'on rapporte les chaleurs dégagées au même poids d'oxygène, on trouve :

$O + \frac{2}{7} Mn$	+26,8
$O + \frac{1}{2} Mn$	+58,3
$O + Mn$	+95,1

La chaleur va croissante avec la dose de manganèse combinée avec un même poids d'oxygène.

Un atome de manganèse combiné à l'oxygène, dégage..	+ 91,1
» » combiné avec le bioxyde pour former du protoxyde........	+ 73,6
» » combiné avec l'acide permanganique pour former du bioxyde	+137,0

Cette irrégularité est due à l'excès d'énergie, résultant de la formation d'un composé endothermique. Elle se retrouve dans la série d'oxydation du soufre et dans celle de l'iode.

6. *Fer :*

Protoxyde : $Fe + O = FeO$ (précipité hydraté):	+ 68,9
Peroxyde : $Fe^2 + O^3 = Fe^2O^3$ » »	+ 193,1
Oxyde magnétique : $Fe^3O^4 = F^3O^4$ anhydre)..	+ 270,7
L'addition d'un atome d'oxygène au protoxyde pour former du peroxyde dégage............	+ 53,3

Avec un même poids de fer, on a donc :

$Fe + O$	+68,9
$Fe + \frac{4}{3} O$	+90,2
$Fe + \frac{3}{2} O$	+96,5

c'est-à-dire qu'un atome d'oxygène ajouté au protoxyde, pour former l'oxyde magnétique, dégage : +63,9; pour former le protoxyde : +55,2.

Il y a décroissance dans les chaleurs dégagées successivement.

L'oxyde magnétique, en tant que résultant de la combi-

naison des deux oxydes extrêmes,

$$FeO + Fe^2O^3 = Fe^3O^4,$$

est formé avec dégagement de + 8,7.

Pour un même poids d'oxygène, on a encore :

$O + \frac{2}{3}Fe$	+ 64,4
$O + \frac{3}{4}Fe$	+ 67,7
$O + Fe$	+ 68,9

On voit que la chaleur dégagée est presque la même pour un même poids d'oxygène; le maximum répond cependant au protoxyde.

Cherchons encore la chaleur dégagée par l'union d'un atome de fer avec ses oxydes.

Cet atome combiné avec l'oxygène, dégage...........	+68,9
» » avec le peroxyde, pour former du protoxyde.....................	+13,5
pour former de l'oxyde magnétique :	+39,2
» » enfin avec l'oxyde magnétique pour former du protoxyde............	+ 4,9

Il y a là un maximum remarquable pour l'oxyde magnétique; mais le nombre de molécules mises en jeu est différent dans les trois cas.

Ces résultats ont leur importance en métallurgie.

7. *Cobalt :*

$Co + O = CoO$	(précipité hydraté)....	+ 64,1
$Co^2 + O^3 = Co^2O^3$	»	+154,0

Pour un même poids de cobalt, Co^2, on a :

$$+ 128,2 \quad \text{et} \quad + 154,0;$$

soit un excès de + 25,8, répondant à l'addition d'un atome d'oxygène. La chaleur dégagée va donc en diminuant. Notons enfin que le nombre + 25,8 est la moitié du chiffre + 53,3 obtenu avec le fer.

Pour un même poids d'oxygène, on trouve :

$$+64,1 \quad \text{et} \quad +51,3.$$

Il y a également décroissance thermique et elle est bien plus accentuée que pour le fer, c'est-à-dire que le peroxyde de cobalt est moins stable que le peroxyde de fer.

8. *Plomb :*

$$\left.\begin{array}{lr} Pb + O = PbO \ldots\ldots & +50,8 \\ Pb + O^2 = PbO^2 \ldots\ldots & +63,4 \end{array}\right\} +12,6$$

Pour un même poids d'oxygène :

$$+50,8 \quad \text{et} \quad +31,7.$$

Toujours décroissance dans la succession des dégagements thermiques et pour les deux sens.

L'addition du plomb Pb au bioxyde, PbO^2 qui joue un rôle capital dans la théorie des accumulateurs, dégage : +38,2.

9. *Thallium :*

$$\left.\begin{array}{ll} Tl^2 + O = Tl^2O \text{ dissous : } & +39,7 \\ Tl^2 + O^3 = Tl^2O^3 \text{ dissous : } & +87,6, \text{ ou } +29,2 \times 3 \end{array}\right\} + 47,9 \text{ ou } + 24,0 \times 2$$

Même décroissance dans les dégagements de chaleur, tant pour un même poids de métal, que pour un même poids d'oxygène.

10. *Cuivre :*

$$\left.\begin{array}{ll} Cu^2 + O = Cu^2O \ldots\ldots\ldots\ldots & +43,8 \\ Cu^2 + O^2 = Cu^2O^2 \text{ ou } 2CuO. & +79,4, \text{ ou } +39,7 \times 2 \end{array}\right\} +34,6$$

L'accroissement est presque proportionnel à celui du poids de l'oxygène, quoique un peu inférieur au chiffre calculé.

L'addition d'un atome Cu au bioxyde, CuO, dégage seulement : +4,1.

11. *Argent :*

$$Ag^2 + O = Ag^2O : +7,0$$
$$Ag^4 + O^3 = Ag^4O^3 : +21,0, \text{ ou } +7,0 \times 3.$$

La chaleur dégagée est proportionnelle à l'oxygène fixé.

Pour un même poids d'argent, elle s'accroît de moitié seulement; c'est-à-dire que l'addition de l'argent au sesquioxyde ne produit aucun effet thermique.

12. *Palladium :*

$$\left.\begin{array}{ll} Pd + O = PdO \text{ (hydrate précipité)....} & +21,0 \\ Pd + O^2 = PdO^2 \quad \text{»} \quad .... & +29,1 \end{array}\right\} +8,1$$

La chaleur dégagée décroît pour le deuxième atome d'oxygène.

Pour un même poids d'oxygène, on a respectivement

$$+14,5 \text{ et } +21,0;$$

c'est-à-dire que Pd fixé par PdO^2 dégage : $+12^{Cal},9$.

D'après l'ensemble de ces résultats, la chaleur dégagée dans la formation des oxydes métalliques avec un même poids d'oxygène est toujours maximum pour le premier oxyde. Elle est rarement proportionnelle à l'oxygène fixé, quoiqu'elle tende à s'en rapprocher dans certains cas (étain, fer, argent); mais, en général, elle va en décroissant avec la dose d'oxygène précédemment ajoutée, sans que ce décroissement obéisse à une loi régulière.

Cependant (sauf le cas de l'acide permanganique), la chaleur dégagée dans ces additions successives demeure toujours positive : ce qui signifie que le métal ajouté au peroxyde, de façon à le ramener à un degré d'oxydation inférieur, dégage toujours moins de chaleur que le même poids de métal uni à l'oxygène pour former cet oxyde inférieur.

VII. — *Oxydation des composés binaires.*

1. Pour démontrer complètement l'influence thermique exercée par les proportions multiples, il convient d'examiner, non seulement l'oxydation des éléments, mais aussi celle des composés binaires : un grand nombre de sels étant formés par l'addition successive de plusieurs atomes d'oxygène avec un premier composé, tel que chlorure, sulfure, etc. Il n'y a pas lieu d'ailleurs d'examiner à ce point de vue d'autres éléments que l'oxygène, ni d'autres groupes que les composés binaires des métaux et du soufre, en Chimie minérale du moins; aucune mesure thermique n'ayant été effectuée en dehors de cet ordre de combinaisons. J'exposerai brièvement les faits observés.

2. Soit d'abord les *chlorures*

KCl.	Composés solides.		Tous corps dissous.	
$+O$: Hypochlorite.....	Cal »		$-11,7$	$-6,7$
$+O^3$: Chlorate........	$-11,9$	$+19,7$	$-17,4$	
$+O^4$: Perchlorate.....	$+7,8$		$+0,3$	$+17,7$
NaCl.				
$+O$: Hypochlorite....	»		$-11,9$	$-5,5$
$+O^3$: Chlorate........	$-13,1$	$+15,5$	$-17,4$	
$+O^4$: Perchlorate.....	$+2,4$		$+0,2$	$+17,6$
$\frac{1}{2}BaCl^2$.				
$+O$: Hypochlorite....	»		$-11,4$	$-5,35$
$+O^3$: Chlorate........	$-12,95$	$+15,1$	$-16,75$	
$+O^4$: Perchlorate.....	$+2,15$		$+0,8$	$+17,55$

Ainsi, dans l'*état solide,* il y a absorption de chaleur lorsqu'on passe du chlorure au chlorate; ce qui répond au caractère exothermique de la décomposition des chlorates. Mais, au contraire, la formation des perchlorates est exothermique depuis les chlorures et, par conséquent, *a fortiori,* depuis les chlorates. Cependant il n'existe aucune

dissociation ni réversibilité connue entre les chlorures et les perchlorates.

A l'*état dissous*, il y a absorption de chaleur pour les hypochlorites formés depuis les chlorures: l'absorption est plus considérable pour les chlorates; tandis que la formation des perchlorates est exothermique. On sait que ces derniers corps, à l'état de dissolution, ne sont réduits par aucun corps connu; tandis que les chlorates et les hypochlorites sont faciles à réduire.

Ces réactions répondent à la progression thermique, qui passe aussi par un minimum. Mais, si on la rapporte au poids de l'oxygène, toujours dans l'état dissous, on trouve, pour le poids O, c'est-à-dire pour un atome total fixé :

	K.	Na.	$\frac{1}{2}$ Ba.
Hypochlorites....	−11,7	−11,9	−11,4
Chlorates........	− 5,8	− 5,8	− 5,6
Perchlorates.....	+ 1,9	+ 0,6	+ 0,54

La plus forte absorption de chaleur répond donc au premier degré d'oxydation; elle est moindre pour les chlorates et elle se change en dégagement de chaleur pour les perchlorates. J'ai insisté ailleurs sur les conséquences chimiques de cette progression.

3. *Bromures :*

KBr.	Composés solides.	Tout dissous.	
+O : Hypobromite...	»	− 3,6	+12,4
$+O^3$: Bromate.......	−11,3	−16,0 ou −5,3 × 3	

Le bromate répond à la plus forte absorption de chaleur, soit comme valeur absolue, soit comme proportionnalité à l'oxygène fixé.

4. *Iodures :*

KI.	Composés solides.	Tout dissous.	
O^3 : Iodate....	+45,9	+45,1 = +15,0 × 3	−12,4
O^4 : Periodate.	»	+32,7 = + 8,2 × 4	

Les deux composés sont exothermiques; mais il y a absorption de chaleur lorsqu'on passe de l'iodate au periodate. La marche des phénomènes et leur progression sont donc différentes pour les oxysels des trois éléments halogènes. J'ai déjà présenté la même observation pour les acides correspondants.

5. *Sulfures.* — *Monosulfures.*

Potassium : K^2S.	Composés solides.		Tous corps dissous.	
$+O^3$: Sulfite...	+169,7	+71,1	+161,1	+65,1
$+O^4$: Sulfate...	+240,8		+226,2	

Chaque atome d'oxygène dégage :

Dans la formation du sulfite solide.	+56,6	Dissous	+53,7
En passant du sulfite au sulfate....	+71,1	»	+65,1

Ici, il y a accroissement dans la chaleur dégagée par le dernier atome d'oxygène.

Pour un même poids d'oxygène combiné

$O + \frac{1}{4} K^2S$	+60,2	et	+56,5
$O + \frac{1}{3} K^2S$	+58,6	et	+53,7

L'addition de K^2S au sulfate dégagerait donc de la chaleur, soit +43 à l'état solide, et +33 à l'état dissous.

Sodium : Na^2S.	Composés solides.		Tous corps dissous.	
$+ O^3$	+172,1	+66,7	+159,6	+64,6
$+ O^4$	+238,8		+224,2	

O dégage successivement.. { +57,4 et +66,7 (état solide) ; +53,2 et +64,6 (état dissous) }

$O + \frac{1}{4} Na^2S$.....	+59,7 (état solide);	+56,0 (état dissous)
$O + \frac{1}{3} Na^2S$.....	+57,4 »	+53,2 »

Mêmes remarques.

Ammonium : Am^2S.	Tous corps dissous.		Pour O.
$+ O^3$	+156,3	+67,1	52,1 × 3
$+ O^4$	+223,4		55,8 × 4

Mêmes remarques.

Lithium : $Li^2S + O^4$, dégage, le composé dissous : +224,2.

Le sulfite n'a pas été étudié.

O^4 combiné pour former un sulfate solide dégage avec CaS : +226,6 ; avec SrS : +230,9 ; avec BaS : +236,9 ; toutes valeurs fort voisines de celles du potassium et du sodium. Les sulfites n'ont pas été étudiés.

Magnésium : MgS.	Composé solide.		Pour O.
$+ O^2$	+143,5	−78,0	47,8 × 3
$+ O^4$	+221,5		45,3 × 4

Ici la progression serait de signe contraire (?).

Donnons enfin, à titre de renseignement, la chaleur de formation des sulfates métalliques, à partir des sulfates précipités ; les sulfites n'ont pas été étudiés.

	MnS.	FeS.	CoS.	NiS.	ZnS.	CdS.
O^4 + MS (sulfate sol.)..	+203,8	»	»	»	+186,6	+185,5
O^4 + MS (sulfate diss.).	+217,6	+210,9	+207,0	+211,2	+205,0	+197,2

	CuS.	PbS.	KS.	HgS.	Ag^2S.
O^4 + MS (sulfate sol.)..	+172,1	+195,4	+200,1	+155,6	+164,1
O^4 + MS (sulfate diss.).	+187,9	»	+191,8	»	+159,6

La chaleur dégagée par la formation des sulfates va ainsi en diminuant dans la série des métaux, sans que la diminution surpasse sensiblement un tiers pour les cas extrêmes.

6. *Polysulfures :*

Potassium : K^2S^2 (1).	Composés solides.			Tous corps diss.	
$+O^3$: Hyposulfite.	+166,7	+49 × 2		+151,7	+45,8 × 2
$+O^5$: Pyrosulfite..	+264,7	+43,1		+243,3	+51,5
$+O^6$: Dithionate..	+307,8	+60,9		+284,8	
$+O^7$: Pyrosulfate.	+368,7	−19,7	+20,6 × 2	»	+20
$+O^8$: Persulfate. .	+349,0			+324,5	

(1) On admet que la chaleur dégagée par l'addition de S au monosulfure est proportionnelle à l'excès de chaleur dégagée par l'addition de S^2.

D'après cette liste, chaque atome d'oxygène dégage :

	Solide.		Dissous.	
Dans la formation de l'hyposulfite..	+55,6		+50,6	
Dans la formation du pyrosulfite...	+52,9		+48,7	
soit depuis l'hyposulfite..........		+49,2		+45,8
Dans la formation du dithionate....	+51,3		+47,5	
soit depuis le pyrosulfite.........		+43,1		
Dans la formation du pyrosulfate ..	+52,7			
soit depuis le dithionate.........		+60,9		+51,5
Dans la formation du persulfate....	+43,6		−41,1	
soit depuis le pyrosulfate........		−19,7		

Le persulfate forme ici exception, ainsi qu'il a été dit ailleurs, à cause de sa formation endothermique depuis le sulfate. Pour les autres, il y a presque proportionnalité entre la chaleur dégagée et le poids de l'oxygène. Cependant le pyrosulfate répond à un maximum. La progression est d'ailleurs peu régulière, à cause de la différence de constitution des acides du soufre (*voir* p. 184), laquelle domine l'influence générale de la loi des proportions multiples.

Sodium : Na^2S^2.	Composés solides.		Tous corps dissous.	
+ O^3 : Pyrosulfite...	+163,8	+140,4	+144,2	+141,6
+ O^6 : Dithionate...	+304,2		+285,5	

Les valeurs ici sont presque proportionnelles à l'oxygène; elles sont voisines d'ailleurs de celles qui concernent le bisulfure de potassium, mais les données sont moins nombreuses.

Ammonium : Am^2S^2.	Solide.	Dissous.
+ O^5 : Pyrosulfite	+233,5 ou +46,7 × 5	+236,2 ou +47,2 × 5
+ O^8 : Persulfate.	+324,3 ou +40,5 × 8	+323,4 ou +40,4 × 8

Les nombres obtenus pour l'état dissous sont voisins de ceux relatifs au potassium. L'anomalie du persulfate se retrouve.

7. *Sulfhydrates :*

KHS.	Composés. solides.	Tous corps dissous.			
+ O^3 : Bisulfite.	»	+146,0	+61,6	ou	+48,7×3
+ O^4 : Bisulfate.	+211,6	+207,6			

Il y a accroissement pour le dernier atome d'oxygène fixé; conformément à ce qui arrive en général pour les sulfates.

Le sulfhydrate de sodium, NaHS, en fixant O^4, dégage à l'état solide : +212,8; dissous : +207,6, valeurs voisines du potassium. Mais le bisulfite, trop instable, n'a pas été étudié.

Le sulfhydrate d'ammonium, AmHS, en fixant O^4, dégage à l'état solide : +204,6; dissous : +208,4. Ces valeurs sont également voisines.

8. *Séléniures :*

Na^2Se.			État dissous.	
+ O^3	+55,3 × 3	ou	+165,9	+25,5
+ O^4			+191,4	

Ici la fixation du dernier atome d'oxygène dégage bien moins de chaleur que celle des trois premiers; contrairement à ce qui arrive pour les sulfures. On rentre dès lors dans le cas le plus général.

NaHSe, en fixant O^4, dans l'état dissous, dégage : +165,6; ou +41,4 × 4.

9. *Formation des oxysels de l'azote :*

Az + K.	État dissous.	
+ O^2 : Hypoazotites (1)....	+ 58,1	+30,8
+ O^2 : Azotites............	+ 88,9	+21,8
+ O^3 : Azotates...........	+110,7	

Az + Am.	État solide.		État dissous.	
+ O^2 : Azotites...	+65,0	+23,6	+60,2	+22,2
+ O^3 : Azotates...	+88,6		+82,4	

(1) Demi-molécule.

Az + Ag.	État solide.		État dissous.	
+ O : Hypoazotites	−17,2	+28,5		
+ O^2 : Azotites....	+11,3	+17,4	+ 2,5	+20,5
+ O^3 : Azotates....	+28,7		+23,0	

La progression thermique est décroissante.

Mais le premier atome répond à une absorption de chaleur pour l'hypoazotite d'argent; circonstance qui montre bien l'influence spéciale du métal et de sa chaleur d'oxydation propre, mise en opposition avec celle de l'azote, cette dernière étant négative. Dès lors, si la chaleur d'oxydation du métal est très considérable, comme il arrive pour le potassium, la première combinaison d'oxygène sera accompagnée par un dégagement de chaleur prépondérant et dont l'influence dominera l'absorption de chaleur, attribuable à la formation du composé oxyazoté qui s'unit à l'oxyde métallique. Mais, si la ehaleur d'oxydation du métal est faible, le point de départ de la progression initiale pourra être négatif.

Ces observations méritent attention, comme manifestant bien les influences distinctes des éléments d'un système, perdant leur énergie dans l'acte de la combinaison.

10. *Formation des oxysels du phosphore :*

Sels monobasiques. (P + Na + H^2)	État dissous.			
+ O^2 : Hypophosphite.	+201,6	+76,5	ou	+100,8 × 2
+ O^3 : Phosphite......	+278,1	+86,9	ou	+ 92,7 × 3
+ O^4 : Phosphate.....	+395,0		ou	+ 91,2 × 4

Sels bibasiques. (P + Na^2 + H)	État solide.			
+ O^3 : Phosphite.....	+353,4	+61,5	ou	+117,8 × 3
+ O^4 : Phosphate....	+414,9		ou	+103,7

Sels bibasiques.	(P + Na² + H)	État dissous.			
+ O³ :	Phosphite.....	+344,3	+75,7	ou	+114,8 × 3
+ O⁴ :	Phosphate....	+420,0		ou	+105,0 × 4

Dans tous les cas, le premier degré d'oxydation dégage, par atome d'oxygène combiné, plus de chaleur que le suivant.

Les deux degrés d'oxydation suivants avec les sels acides vont au contraire en croissant, au point de la chaleur dégagée ; tandis que, pour les sels bibasiques, il y a décroissance thermique.

Ces variations répondent à la diversité des fonctions et il ne paraît pas utile de les discuter davantage, les faits connus dans cet ordre étant trop peu multipliés, pour autoriser des conclusions générales.

Les observations précédentes sont relatives aux fonctions salines, c'est-à-dire aux combinaisons ternaires, où interviennent des métaux. Il serait intéressant de soumettre à une discussion semblable les combinaisons qui ne renferment point de métaux ; mais on ne connaît en Chimie minérale qu'un seul groupe de combinaisons ternaires, formées entièrement de métalloïdes, pour lesquelles les données thermiques aient été mesurées. Voici les résultats obtenus :

11. *Oxychlorure de soufre :*

		Composé	
		gazeux.	liquide.
Chl. de thionyle :	$(S + Cl^2) + O = SCl^2O^2$.	+40,9	+47,4
» de sulfuryle :	$(S + Cl^2) + O^2 = SCl^2O^2$.	+82,8	+89,9

Pour les deux premiers chlorures, à l'état gazeux, la chaleur dégagée est sensiblement proportionnelle à l'oxy-

gène fixé. Si l'on envisageait, ainsi qu'il convient, le soufre comme gazeux, ces deux nombres devraient être accrus d'une même quantité, $+A$; ce qui ferait disparaître la proportionnalité, le premier chiffre l'emportant alors de $\frac{A}{2}$ sur la moitié du second.

A l'état liquide, le premier chiffre l'emporte sur le second pour un motif analogue, attendu que les deux nombres sont accrus de la chaleur de vaporisation respective de chaque composé, laquelle a une valeur voisine; la différence deviendrait plus forte, si on les rapportait au soufre gazeux. En somme cependant, et dans l'état actuel des corps envisagés, la proportionnalité demeure approchée.

12. L'influence des proportions multiples sur la chaleur dégagée intervient encore :

Dans la formation des sels polybasiques et des sels acides;

Dans la formation des hydrates;

Et dans celle des corps polymérisés.

Mais elle se complique alors, en raison de l'intervention de diverses autres lois qui réclament une discussion spéciale; elle sera présentée ailleurs.

En Chimie organique on retrouve également le rôle thermique des proportions multiples :

Dans la formation des corps homologues;

Dans les substitutions chlorées, nitrées, amidées, oxyhydriques, éthylées et analogues, acétylées et analogues;

Dans les fixations et éliminations d'eau, d'acide chlorhydrique, d'acide carbonique, etc.

J'avais ébauché cette étude dans le présent Recueil en 1865 (4e série, t. VI, p. 334 à 442) et j'y suis revenu depuis bien souvent. M. Stohmann l'a également approfondie par de nombreuses expériences; mais la discussion complète du problème exigerait un Ouvrage spécial. Je me

bornerai aujourd'hui, pour compléter les notions générales relatives à la combinaison de l'oxygène, à signaler quelques séries caractéristiques, dont j'avais déjà indiqué l'existence dès 1865 et sur lesquelles j'ai exécuté depuis des déterminations multipliées. Je commencerai par les séries où les corps formés par oxydation successive possèdent la même fonction.

13. *Formation d'alcools :*

Éthane C^2H^6 (gaz)	Composé liquide.		
$+O$: Alcool monoatomique.	$+$ 46,6	$+42,4$	$+46,6$
$+O^2$: Glycol diatomique...	$+$ 89,0		$+44,5\times 2$

Propane C^3H^8 (gaz)	Composé liquide.		
$+O$: Alcool monoatomique.	$+$ 48,1	$+49,1$	$+48,1$
$+O^2$: Glycol diatomique...	$+$ 97,2	$+46,0$	$+48,6\times 2$
$+O^3$: Glycérine triatomique.	$+131,2$		$+43,7\times 3$

La fonction engendrée est la même; et la chaleur dégagée est à peu près proportionnelle à l'oxygène fixé, c'est-à-dire à un seul élément, toutefois avec une tendance sensible à la décroissance. Si l'on envisageait les trois alcools dans l'état gazeux, cette tendance serait compensée et au delà pour le premier terme.

L'oxygène fixé répond ici en fait à une substitution de H^2 par H^2O; ou, dans le langage symbolique ordinaire, à une substitution de H par HO (hydroxyle), substitution qui se trouve ainsi définie au point de vue thermique.

Dans le cas où la fixation de l'oxygène sur un carbure répond à une fonction différente, telle que la formation simultanée de l'aldéhyde et de l'eau, au lieu du glycol :

$$C^2H^6 + O^2 = C^2H^4O + H^2O, \quad \text{au lieu de} \quad C^2H^6O^2,$$

la chaleur dégagée s'élève à $+102^{Cal},8$, au lieu de $+89,0$, soit $+51,4$ par atome d'oxygène fixé.

Ainsi le changement de fonction ajoute ici son influence à celui de la proportion multiple d'oxygène.

Cependant, il convient de remarquer que cette différence disparaît en grande partie lorsqu'on rapporte la réaction aux corps gazeux; attendu que, dans le cas du glycol, une seule molécule gazeuse devient liquide, tandis qu'il y en a deux, lors de la formation de l'aldéhyde.

14. *Formation de phénols :*

Benzine, C^6H^6 gaz. — *Composés solides.*

$+O$	: Phénol	$+48,1$
$+O^2$	: Oxyphénol (valeur moyenne)....	$+99,4$ ou $+49,7\times 2$
$+O^3$	: Pyrogallol....................	$+149,0$ ou $+49,7\times 3$

Proportionnalité approchée avec l'oxygène fixé, c'est-à-dire avec un seul élément de la combinaison, comme dans les cas précédents. La valeur numérique même trouvée pour les phénols, soit $+49^{Cal}$, est voisine de la valeur trouvée pour les alcools, laquelle oscille entre $+45$ et $+48$; et le rapprochement serait plus marqué, si l'on rapportait les phénols à l'état liquide, comme les alcools.

15. *Formation d'aldéhydes.*

L'eau prend naissance simultanément.

Éthane, C^2H^6 (gaz).

$+O^2$	: Aldéhyde : $= C^2H^4O + H^2O$ (ald. et eau liq.) :	$+102,8$	
$+O^4$	: Glyoxal : $= C^2H^4O^2 + 2H^2O$ (ald. sol., eau liq.) :	$+200$	ou $+100\times 2$

Proportionnalité approchée, avec décroissance dans la progression thermique. Un seul élément, l'oxygène, domine toujours le phénomène. La chaleur dégagée pour chaque atome d'oxygène fixé est plus forte notablement qu'avec les alcools.

16. *Formation d'acides.*

L'eau prend naissance simultanément.

Butane, C^4H^{10}, gaz.

		État actuel.
$+O^3$: (Acide butyrique)	$= C^4H^8O^2 + H^2O$....	$+197,8$; ou $+65,9 \times 3$
$+O^6$: (Acide succinique)	$= C^4H^6O^4 + 2H^2O$....	$+362,4$; ou $+60,7 \times 6$

Les deux fixations successives d'oxygène répondent à une même fonction répétée : la chaleur dégagée est sensiblement proportionnelle à l'oxygène fixé. Le changement d'état de l'acide succinique (solide) n'a qu'une faible influence sur d'aussi grands nombres; il en est de même des variétés d'états isomériques du carbure, ou des acides. La chaleur dégagée est plus forte que pour les alcools, qui dégagent environ $+46^{Cal}$ par atome d'oxygène fixé; et pour les aldéhydes, qui en dégagent $+51$. Cette progression traduit les changements de fonction.

17. *Oxydation avec changement de fonction.* — Voici deux séries, pour lesquelles on possède un certain nombre de valeurs thermiques, relatives aux degrés successifs d'oxydation, accomplis avec changement de fonction.

Éthylène, C^2H^4 (gaz).

$+O$	: Aldéhyde, C^2H^4O liquide..................	$+71,7$
$+O^2$	: Acide acétique, $C^2H^4O^2$ liquide...........	$+131,8$ ou $+65,9 \times 2$
$+O^3$	: » glycolique, $C^2H^4O^3$ solide..........	$+174,9$ ou $+58,3 \times 3$
$+O^4$	: » oxyglycolique, $C^2H^4O^4$ solide.......	$+215,7$ ou $+53,9 \times 4$
$+O^5$	: » oxalique, $C^2H^2O^4$ sol. $+ H^2O$ liquide..	$+277,6$ ou $+55,5 \times 5$

Propylène, C^3H^6 (gaz).

$+O$	: Aldéhyde liquide..........................	$+75,7$ env.
$+O^2$	: Acide propionique liquide..................	$+131,9$ ou $+66,0 \times 2$
$+O^3$	: » lactique liquide........................	$+176,8$ ou $+58,9 \times 3$
$+O^4$	:	
$+O^5$	: » malonique sol. $+ H^2O$ liquide........	$+282,7$ ou $+56,5 \times 5$
$+O^6$	: » tartronique sol. $+ H^2O$ liquide.......	$+344,2$ ou $+57,4 \times 6$
$+O^7$	:	
$+O^8$	: » mésoxalique sol. $+ 2H^2O$ liquide......	$+440,1$ ou $+55,0 \times 8$

Ces deux séries montrent que la première fixation d'oxygène, avec formation d'aldéhyde, est celle qui dé-

gage le plus de chaleur : ce qui pourrait s'expliquer d'ailleurs, parce que cette fixation comprend la transformation en liquide.

La proportionnalité demeure ensuite approximative au seul élément oxygène, avec une certaine tendance à la décroissance, comme dans la plupart des cas.

Le changement de fonction qui amène l'aldéhyde à l'état d'acide donne lieu à un dégagement de chaleur plus considérable ; au delà, les variations dans la progression thermique sont moins accentuées et ce n'est pas ici le lieu de les discuter à fond.

J'ai cru devoir emprunter ces indications à la Chimie organique et à ses séries régulières, afin de mieux caractériser les résultats isolés et insuffisamment coordonnés, faute de termes de comparaisons que fournissent les combinaisons minérales.

RECHERCHES SUR LA DISSOCIATION DES HYDRATES SALINS ET DES COMPOSÉS ANALOGUES;

Par M. H. LESCŒUR.

HUITIÈME MÉMOIRE ([1]).

DISSOCIATION DES HYDRATES FORMÉS PAR LES SULFATES.

1. Nous avons précédemment étudié les hydrates formés par

Le sulfate de soude,
» chaux,
» magnésie,
» zinc,
» cuivre.

([1]) H. Lescœur, *Recherches sur la dissociation des hydrates sa-*

Nous examinerons maintenant les sels suivants :

Le sulfate de lithine,
» cadmium,
» manganeux,
» cobalt,
» nickel,
» ferreux,
» urane.

2. *Préparation et analyse des sulfates hydratés.* — Nous avons précédemment indiqué l'importance qu'il y a, en vue des recherches de la nature de celle-ci, à faire cristalliser les sels en solutions parfaitement neutres. Beaucoup de sulfates du commerce, même recristallisés, retiennent un peu d'acide sulfurique libre. Il faut, pour les avoir neutres, les mettre, avant l'évaporation, en digestion avec un excès de carbonate du métal.

La présence de cet acide, même en petite quantité, change la nature des hydrates qui se forment et s'oppose à la préparation de produits uniformément définis et propres aux expériences de dissociation ; en forte proportion, elle modifie absolument la constitution et la solubilité des corps qui prennent naissance.

Voici, par exemple, ce qui se passe quand on mélange les solutions saturées et froides des divers sulfates avec un égal volume d'acide sulfurique concentré :

---

lins et des composés analogues (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVI, p. 378; t. XIX, p. 35 et 583; t. XXI, p. 511; t. XXV, p. 423; t. XXVIII, p. 237; et 7e série, t. II, p. 78.

Solution saturée de	Composé cristallisant de la solution neutre.	Action de l'acide sulfurique.	Composé précipité.
Sulfate de soude....	$NaOSO^3.10HO$	Léger trouble	
» potasse....	$KOSO^3$	Précipité cristallin	$KOSO^3.SO^3HO$
» ammoniaque....	AzH^4OSO^3	»	$AzH^4OSO^3.SO^3HO$
» magnésie....	$MgOSO^3.7HO$	Léger précipité	
» zinc....	$ZnOSO^3.7HO$	Précipité blanc	$ZnOSO^3.HO$
» cadmium....	$CdOSO^3.4HO$	» »	$CdO.SO^3.HO$
» manganèse....	$MnOSO^3.5HO$	» »	$MnOSO^3.HO$
» ferreux....	$FeOSO^3.7HO$	» »	$FeOSO^3.HO$
» nickel....	$NiOSO^3.6HO$	» jaune	$NiOSO^3.HO$
» cobalt....	$CoOSO^3.7HO$	» lilas	$CoOSO^3.HO$
» urane....	$U^2O^3SO^3.3HO$	» verdâtre	$U^2O^2SO^3.HO$

3. Le dosage de l'eau contenue dans les sulfates présente quelquefois des difficultés. Beaucoup de sels de cette espèce, quand on les chauffe, perdent à la fois la dernière portion de leur eau et une partie de leur acide sulfurique. On ne peut donc employer la calcination pour déterminer l'eau. Il est préférable de dessécher à l'étuve à 100°. Le résidu est le monohydrate.

Les auteurs ont remarqué qu'il reste souvent un peu plus d'un équivalent d'eau dans ces conditions. Cet excès d'eau, nous ne l'avons point observé quand les hydrates sont préparés en solution neutre. Il correspond à la présence d'acide sulfurique libre dans le composé.

Dans ce cas, il est nécessaire de doser d'une part l'acide sulfurique et de l'autre le métal. L'eau s'obtient par différence.

4. En général, il est possible de suivre très simplement les variations dans la composition des hydrates, au moyen du procédé volumétrique suivant : Le produit, dissous dans l'eau, est additionné simultanément de quelques gouttes de phénol-phtaléine et de méthyl orange; puis on ajoute la solution titrée de soude. Tout d'abord, la liqueur, qui contient de l'acide sulfurique libre, est colorée en rouge par l'orange de méthyle. Celui-ci se décolore au moment précis où tout l'acide libre est saturé. Alors s'effectue, en solution incolore, la précipitation de l'oxyde métallique contenu dans le sel. Au moment précis où tout le sel est décomposé, la coloration rouge de la phtaléine se montre. On peut, d'après le volume de soude employé, calculer la proportion du sel neutre et anhydre. Comme contrôle, il est possible de recueillir l'oxyde précipité et de doser l'acide sulfurique dans les eaux de lavage, en tout quatre déterminations pour une seule pesée.

Comme exemple, voici l'analyse du précipité que produit l'acide sulfurique dans la solution de sulfate de zinc.

Poids de substance employé				1gr
I. Volume de soude normale employé pour décolorer l'orange de méthyle	1cc,5	SO^3HO libre	7,35	pour 100.
II. Volume de soude normale qu'il a fallu employer ensuite pour colorer la phtaléine	10cc,4	$ZnOSO^3$	83,70	»
D'où, pour l'eau, par différence			8,95	»

Comme contrôle, on a trouvé

Oxyde de zinc	0gr,430	au lieu de	0gr,421
Acide sulfurique total	0gr,470	»	0gr,460

I.

SULFATE DE LITHINE.

5. Cristallisé dans les conditions ordinaires, il renferme 14,2 pour 100 ou une molécule d'eau, qu'il perd à 130° (¹).

Cet hydrate se dissocie comme il suit :

1° A la température de + 20°,

	Tension en millim. de mercure.	
		mm
Solution saturée	environ	12,4
$LiOSO^3 + 1,5\,HO$. Sel sec	»	12,4
» $+ HO$	»	4,7

(¹) L. Troost, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 131.

2° A la température de 100°,

Solution saturée................	Tension supérieure à		300 mm
$LiOSO^3 + 0,95\ HO$............	»	environ	184
» 0,25 »	»	»	184
» 0,09 »	»	»	180

Un seul hydrate se montre ici, le monohydrate $LiOSO^3,HO$. Il se trouve bien défini par sa tension de dissociation, même à 100°.

	$LiOSO^3,HO$.			Solution saturée.	
13°,4			...	environ	8,6 mm
20..............	tension très faible.......			»	12,4
60..............	»	environ	22 mm....	»	117
80..............	»	»	61....	»	257
100..............	»	»	184....	»	
108..............	»	»	264....	»	»

II.

SULFATE MANGANEUX.

6. La solution de sulfate manganeux abandonnée à l'évaporation spontanée laisserait déposer ([1]) :

Entre 0° et + 6°, l'hydrate $MnOSO^3,7HO$ fusible à 18° et isomorphe du sulfate de fer;

Entre + 7° et + 20°, l'hydrate $MnOSO^3,5HO$ isomorphe du sulfate de cuivre;

Entre 20° et 40°, l'hydrate $MnOSO^3,4HO$ en prismes rhombiques; c'est la forme habituelle;

A plus haute température, l'hydrate $MnOSO^3,2HO$;

Enfin à l'ébullition, le monohydrate $MnOSO^3,HO$.

Selon Brandes ([2]), le sel à 7HO s'effleurit entre 10° et

([1]) BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*. Édition française, t. III, p. 513.

([2]) BRANDES, *Contribution à la connaissance de quelques combinaisons de manganèse* (*Annales de Poggendorff*, t. XX, p. 556).

12°, en produisant un hydrate à 6 HO lequel, à son tour, perdrait encore deux molécules d'eau à 18°. Cet auteur décrit des composés avec 2, 3, 4, 5, 6 et 7 molécules d'eau. Mais Berzélius, en rapportant les détails qui précèdent, ajoute : « Les seules combinaisons que je regarde comme bien établies sont celles qui renferment quatre et sept atomes d'eau. »

Graham (1) a vu que, dans le vide à 22°, il reste une molécule d'eau et un tiers, lesquels ne s'en vont qu'à 194°-210°.

M. Muller-Erzbach a constaté que le sel $MnO\,SO^3, 5HO$ perdait trois molécules d'eau avec une tension relative moyenne de 0,50 à 0,54. La quatrième molécule s'en va ensuite avec une tension inférieure et il reste une molécule d'eau et un tiers ou un quart qui ne s'en vont qu'en chauffant (2).

M. Linebarger (3) a caractérisé les hydrates du sulfate de manganèse par leurs courbes de solubilité. Il en compte sept :

L'heptahydrate qui existe de	....	—10°	à	— 5°
L'hexahydrate »	....	— 5	»	+ 8
Le pentahydrate »	....	+ 8	»	+ 18
Le tétrahydrate »	....	+18	»	+ 30
Le trihydrate »	....	30	»	40
Le dihydrate »	....	40	»	57
Le monohydrate »	....	57	»	117

M. Thomsen (4) a vu que la première molécule d'eau

(1) Th. Graham, *Sur l'eau de constitution des sels* (*Annales de Pharmacie*, t. XXXVII, p. 141).

(2) Muller-Erzbach, *La dissociation des sels* (*Annales de Wiedemann*, t. XXVI, p. 421).

(3) C.-E. Linebarger, *Les hydrates de sulfate de manganèse* (*Americ. Chemic. Journ.*, t. XV, p. 225).

(4) J. Thomsen, *Recherches thermochimiques*, t. III, p. 176.

fixée par le sulfate de manganèse dégage 5990^{cal}; les autres seulement de 1600^{cal} à 2200^{cal}, d'où l'on conclut à l'existence du monohydrate.

7. Nous avons préparé du sulfate de manganèse pur et neutre et l'avons fait cristalliser lentement à la température ordinaire. Nous avons obtenu de grands prismes rhombiques rose pâle renfermant cinq équivalents d'eau.

	Théorie.		I.	II.
MnO.....	35,5	29,5	29,76	»
SO^3......	40	33,2	»	32,96
5HO.....	45	37,3	»	»
	120,5	100,0		

8. Voici à peu près comment se dissocie ce composé :

1° A la température de 20° :

	Tension en millim. de mercure.
Solution saturée................	environ 11,3 mm
$MnO\,SO^3 + 4,55\,HO$, sel sec rose.	» 11,5
» 1,9 »	» 11,2
» 1,15 »	» 10,8
» 1,05 »	» 3,9
$MnO\,SO^3, HO$, poudre blanche...	tension inférieure à 3

2° A la température de 60° :

Solution saturée................	environ 162 mm
Sel sec	» 159
»	» 160
»	» 158
»	» 150
$MnO\,SO^3, HO$..................	tension inférieure à 28

3° Le résidu, chauffé à 160°, ne s'est pas dissocié d'une façon appréciable.

9. Le résidu obtenu, aussi bien à 20° (*a*) qu'à 60° (*b*)

et à 100° (*c*), répond à la composition du monohydrate $MnOSO^3,HO$, sans le $\frac{1}{3}$ ou le $\frac{1}{4}$ de molécule d'eau surnuméraire qui demeurerait d'après Graham et Muller-Erzbach.

	Théorie.		(*a*).	(*b*).	(*c*).
MnO......	35,5	42,01	»	»	41,88
SO^3.......	40	47,34	47,49	47,25	47,00
HO.......	9	10,65	»	10,35	»
	84,5	100,00			

C'est sans doute à la présence dans leur produit d'une certaine dose d'acide sulfurique libre qu'est due la particularité signalée par ces auteurs.

III.

SULFATE DE CADMIUM.

10. Le sulfate de cadmium cristallise, d'après Hauer (1), avec un équivalent d'eau à chaud et, à la température ordinaire, avec $\frac{8}{3}$ d'équivalent d'eau, $3CdOSO^3, 8HO$.

Suivant Rammelsberg (2), ce sel a pour composition $CdOSO^3,3HO$ et suivant Rose (3) $2CdOSO^3,5HO$. D'autres chimistes indiquent la formule $CdOSO^3,4HO$.

Thomsen (4) a vu que la première molécule d'eau, en se fixant sur le sulfate de cadmium, dégage 4690^{cal}, les autres seulement 2034^{cal}, d'où il conclut à l'existence du monohydrate.

---

(1) KARL RITTER VON HAUER, *Sur quelques sels de cadmium* (*Journal de Chimie pratique*, t. LXIV, p. 477).

(2) C. RAMMELSBERG, *Sur la composition de quelques sels* (*Ann. de Pogg.*, t. XCIV, p. 507).

(3) H. ROSE, *De l'action de l'eau dans les décompositions chimiques* (*Ann. de Pogg.*, t. LXXXV, p. 304).

(4) J. THOMSEN, *Recherches thermochimiques*, t. III, p. 178.

11. Le sulfate de cadmium a été soigneusement neutralisé par digestion avec du carbonate. Abandonné à l'évaporation lente dans un lieu frais, il a donné des cristaux dont voici la composition :

	Théorie.		I.	II.
CdO......	64	45,71	44,55	»
SO^3......	40	28,57	»	28,45
4HO......	36	25,72	»	»
	140	100,00		

12. Ce composé se dissocie à peu près comme il suit :

1° A la température de 20° :

	Tension en millim. de mercure.
Solution saturée......	environ 12,9 mm
$CdOSO^3 + 3,75\ HO$...	» 11,8
» 2,9 » ...	» 12,3
» 1,03 » ...	» 12,4
» 1,01 » ...	tension plus petite que 2.

2° A la température de 60° :

Solution saturée......................	environ 155 mm
Sel sec.	» 158
»	» 155
»	» 145
$CdOSO^3,HO$......................	» 20(?)

3° Le résidu de l'opération précédente a été porté à 174°,5.

$CdOSO^3,HO$......................	environ 157 mm
»	» 162
»	» 158
Sel sensiblement anhydre............	» 35

13. Le monohydrate est donc bien défini par sa tension de dissociation qui est nulle à la température ordinaire et de 162mm environ à 174°,5.

Cet hydrate s'obtient aussi en ajoutant à la dissolution saturée du sel un égal volume d'acide sulfurique. Il se fait un précipité qui a la composition suivante :

	Théorie.		I.	II.	III.
CdO..........	64	56,64	55,0	»	»
SO^3...........	40	35,39	»	34,1	»
HO...........	9	7,97	»	»	»
SO^3,HO libre..	»	»	»	»	2,9
	113	100,00			

Quant aux sels plus hydratés, ils ne peuvent être distingués par leur tension de dissociation, qui se confond, dès la température ordinaire, avec la tension maximum de la solution saturée.

		$CdOSO^3$,HO.	Solution saturée.
14.	14,6...........	»	environ 9,2 mm
	20	»	» 12,9
	60	»	» 155
	84	»	» 290
	165	environ 055 mm	
	170	» 115	
	174,5...........	» 162	

IV.

SULFATE DE COBALT.

15. Les auteurs signalent :

1° Un hydrate à 7 équivalents d'eau, efflorescent, fusible vers 100°.

2° Un hydrate à 6 équivalents d'eau (Mitscherlich).

3° Un monohydrate qui se précipite en cristaux roses quand on ajoute de l'acide sulfurique à une solution saturée de sulfate de cobalt ([1]).

([1]) ÉTARD, *Recherches sur les sulfates* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVII, p. 602).

M. Müller-Erzbach [1] a observé que le sel à 7 molécules d'eau s'effleurit sur l'acide sulfurique et perd d'abord 1 molécule d'eau. Il resterait l'hydrate $CoOSO^3,6HO$.

G. Wiedemann a déterminé les tensions de dissociation du sulfate de cobalt entre 13°,6 et 90°. Il a opéré sur neuf échantillons diversement effleuris, mais dont il ne donne pas la teneur en eau [2].

16. Nous avons préparé du sulfate de cobalt neutre en faisant digérer la solution avec du carbonate de cobalt. Le sel obtenu par évaporation lente à la température ordinaire présentait la composition suivante :

	Théorie.		I.	II.
CoO....	37,5	26,69	26,02	»
SO^3.....	40	28,47	»	28,60
7HO....	63	44,84	»	»
	140,5	100,00		

17. Cet hydrate se dissocie comme il suit :

1° A la température de 20° :

	Tens. en mill. de mercure.
	mm
Solution saturée.................	environ 13,7
Sel solide........................	» 13,3
$CoOSO^3 + 4,9$ HO. La couleur du sel pâlit......................	13,7
$CoOSO^3 + 4,6$ HO.............	» 13,7
» 1,95 »	» 13,3
» 1,45 »	» 13,3
» 1,20 »	» 12,9
» 1,10 »	» 3,5
$CoOSO^3HO$, sel lilas............	tension plus petite que 2

---

(1) W. Müller-Erzbach, *La dissociation des sels hydratés* (*Annales de Wiedemann*), t. XXVI, p. 409.

(2) G. Wiedemann, *Sur la dissociation des sels hydratés* (*Annales de Poggendorff*), tome du Jubilé, p. 482.

2° A la température de 60° :

		mm
Solution saturée	environ	173
Sel solide	»	169
Sel solide effleuri	»	173
$CoOSO^3,HO$, sel lilas	»	20(?)

3° Le résidu de cette opération ne se dissocie plus, même à 160°.

18. On n'aperçoit qu'un seul hydrate défini. C'est le monohydrate qui ne se dissocie qu'à une température élevée. On le produit sans difficulté par la dessiccation du composé à 7HO à la température ordinaire ou à 100°. On le prépare encore, ainsi que l'a signalé M. Étard, en ajoutant à la solution saturée de sulfate de cobalt un égal volume d'acide sulfurique. Voici la composition du précipité qui se forme :

	Théorie.		I.	II.	III.
CoO	37,5	43,3	42	»	»
SO^3	40	46,2	»	44,9	»
HO	9	10,5	»	»	»
SO^3HO libre	»	»	»	»	4,5
	86,5	100,0			

Les sels plus hydratés se confondent par leurs tensions de dissociation avec la tension maximum de la solution saturée.

19. Voici la valeur de cette tension commune entre 17° et 80°.

	Tension en millimètres de mercure.		
	(*a*) [1].	(*b*) [2].	Wiedemann.
	mm	mm	mm
17°	11,9	»	»
20°	13,7	13,0	13,4
60°	173	135	133
80°	295	»	306,4

[1] (*a*) correspond à un sel obtenu par cristallisation en solution neutre.

[2] (*b*) correspond à un sel pour lequel on avait négligé cette pré-

V.

SULFATE DE NICKEL.

20. Au-dessous de + 15°, l'évaporation de la solution de sulfate de nickel donne des cristaux vert-émeraude qui affectent la forme de prismes isomorphes avec le sulfate de magnésie ([1]).

Entre 15° et 20°, la dissolution donne des octaèdres à base carrée.

Lorsqu'on expose les cristaux prismatiques à la lumière du soleil ou à une douce chaleur, leur intérieur se modifie sans que la surface perde son éclat. Quand on les brise, on les trouve formés de petits cristaux qui sont des octaèdres à base carrée. D'après Mitscherlich, ce composé contient sept équivalents d'eau. Ce serait un cas de dimorphisme. Pourtant, d'après les analyses de M. Isidore Pierre ([2]), ce dernier produit ne contiendrait que six molécules d'eau.

M. Étard ([3]) a produit le sulfate $NiOSO^3, 2HO$, vert

caution, ce qui semble être le cas de M. Wiedemann. Du reste, avec ce dernier produit, la marche de la dissociation devient difficile à interpréter. Voici, comme exemple, la succession des tensions à 60° :

Solution saturée..................	environ	135mm
Sel solide........................	»	131
Sel solide passant au violet........	»	115
» »	»	61
$CoOSO^3 + 1,7HO$..................	»	50

([1]) E. Mitscherlich, *Sur les changements de forme cristalline qui se produisent à des températures différentes chez les sulfates et les séléniates* (*Annales de Paggendorff*, t. II, p. 323).

([2]) Pierre, *Recherches sur quelques sels doubles formés par les oxydes du groupe magnésien* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 239).

([3]) Étard, *Recherches sur les sulfates* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVII, p. 612).

pâle en précipitant par l'acide sulfurique la solution saturée.

M. W. Müller-Erzbach [1] a vu que la première molécule d'eau du sel à 7HO part plus vite que le reste et possède une tension relative de 0,56 à + 20°. Graham indique, d'autre part, que la dernière molécule d'eau ne part qu'à 279°. M. G. Wiedemann a étudié la dissociation du sulfate de nickel hydraté entre 20° et 90°. Mais l'analyse du sel n'a point été faite.

21. Nous avons préparé du sulfate de nickel bien neutre, par digestion de la solution avec un excès de carbonate et nous l'avons abandonné à la cristallisation spontanée dans un lieu frais. Les cristaux obtenus contenaient :

	Théorie.		I.	II.
NiO.......	37,5	28,5	28,62	»
SO^3........	40	30,3	»	29,73
6HO......	54	41,2	»	»
	133,5	100,0		

Cet hydrate se dissocie comme il suit :

1° A la température de 20°,

	Tension en millim. de mercure.	
Solution saturée....................	environ	14,4 mm
$NiOSO^3 + 5,26HO$. Sel légèrement effleuri.....	»	14,1
» 4,55 »	»	13,6
» 2,52 »	»	13,9
» 2,46 » poudre vert pâle.........	»	12,1
» 1,35 »	»	11,3
» 1,07 »	»	8,8
$NiOSO^3,HO$.....................	tension inférieure à	2

[1] W. Muller-Erzbach, *La dissociation des sels hydratés* (*Annales de Wiedemann*, t. XXVI, p. 409).

2° A la température de 60°,

		mm
Solution saturée	environ	160
Solide vert.............	»	160
....	»	150
NiO SO^3, HO...........	»	25

3° Le résidu ne se dissocie pas même à 160°.

22. On ne voit donc de bien défini que le monohydrate. Il s'obtient facilement par l'effleurissement du sel hydraté.

	Théorie.		Produit effleuri dans le vide		
			à 20°.	à 60°.	à 100°.
NiO	37,5	43,3	43,32	43,49	43,74
SO^3..........	40	46,2	47,0	46,32	46,55
HO	9	10,5			
	86,5	100,0			

On l'obtient aussi en additionnant de son volume d'acide sulfurique la solution saturée de l'hydrate à 6HO.

	Théorie.		I.	II.	III.
NiO	37,5	43,3	41,57	»	»
SO^3...........	40	46,2	»	46,52	»
HO	9	10,5	»	»	»
SO^3HO libre....	»	»	»	»	2,29

23. Quant aux autres hydrates, leurs tensions s'éloignent peu de la tension maximum de la solution saturée ou se confondent avec elle, de sorte qu'ils ne peuvent être ainsi définis. La tension maximum de la solution saturée est entre 15° et 95°.

(1) G. Wiedemann, *Sur la dissociation des sels hydratés* (*Annales de Poggendorff*, tome du Jubilé, p. 483).

Tension en millimètres de mercure.

15°...........	environ	10,5 mm	(9,7 mm	Muller-Erzbach)
20...........	»	14,4	(15,2- 17,8 mm	Wiedemann)
60...........	»	160	(129,4-131,6	»)
75...........	»	270	(148,8-252,4	»)

Les écarts avec les résultats de M. Wiedemann paraissent importants. Ils pourraient bien tenir à la présence dans le produit employé par ce dernier d'un peu d'acide sulfurique libre.

VI.

SULFATE FERREUX.

24. « Ce sel renferme sept atomes ou 45,55 pour 100 d'eau, dont il perd six atomes à 100°. Le seul atome qui reste n'est expulsé qu'à une chaleur plus forte. Cette circonstance fit naître pendant quelque temps l'opinion que le sel ne renferme que six atomes d'eau de cristallisation. D'après Mitscherlich, une dissolution de ce sel saturée à l'ébullition et abandonnée à 80°, donne des cristaux différents des précédents par leur forme et la quantité d'eau. Quand on fait évaporer par la chaleur une dissolution de sulfate ferreux qui contient un excès d'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'une partie du sel se dépose sous forme d'une croûte, le sel qui se sépare contient, d'après Kuhn, 26,7 pour 100, ou trois atomes d'eau (1) ». M. Étard a préparé le monohydrate en précipitant la solution saturée par l'acide sulfurique (2).

M. W. Müller-Erzbach (3) a vu que l'hydrate

$$FeOSO^3,7HO$$

(1) BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*, Traduction française (*Esslinger*, t. III, p. 568).

(2) ÉTARD, *Recherches sur les sulfates* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVII, p. 602).

(3) W. MULLER-ERZBACH, *La dissociation des sels hydratés* (*Annales de Wiedemann*, t. XXVI, p. 409).

perd trois molécules d'eau avec une tension relative de 0,29 à 0,38. La solution saturée à 18° a pour tension relative 0,91. D'après Graham ([1]), sur les sept atomes d'eau, six s'en vont à 114°,4 et le dernier demeure encore à 279°,4. M. G. Wiedemann ([2]) a mesuré entre 20° et 93°,5, la tension de dix échantillons de sulfate de fer cristallisé diversement effleuris, mais dont il n'a pu donner l'analyse.

25. Nous avons préparé un sel cristallisé bien neutre. Il contenait :

	Théorie.		I.	II.	III.
FeO	36	25,9	25,12	»	»
SO^3	40	28,8	»	29,0	»
7HO	63	45,3	»	»	45,9
	139	100,0			

26. Voici comment se dissocie cet hydrate :

1° A la température de 20°,

	Tension en millimètres de mercure.	
		mm
Solution saturée	environ	12,2
Sel sec	»	10,9
$FeOSO^3 + 3,2HO$	»	9,6
$FeOSO^3HO$	tension inférieure à	2

2° A la température de 60°,

		mm
Solution saturée	environ	148
Sel sec. Vert pâle	»	142
....	»	139
$FeOSO^3 + 3HO$	»	132
....	»	130
Poudre blanche	»	119
$FeOSO^3.HO$	»	37

([1]) TH. GRAHAM, *Sur l'eau de constitution des sels* (*Annales de Pharmacie*, t. XXXVII, p. 141).

([2]) G. WIEDEMANN, *Sur la dissociation des sels hydratés* (*Annales de Poggendorff*, tome du Jubilé, p. 484).

3° Le résidu, porté à 160°, ne s'est pas dissocié.

On voit donc l'existence d'un monohydrate très stable. Il s'obtient encore, comme l'a vu M. Étard, en ajoutant à la solution saturée du sel son volume d'acide sulfurique. Il se fait un précipité dont voici la composition :

	Théorie.		I.	II.	III.
FeO	36	42,25	41,09	»	»
SO^3	40	47,05	»	46,08	»
HO	9	»	»	»	»
SO^3HO libre	»	»	»	»	2,05

VII.

SULFATE D'URANE.

27. Le sel employé contenait :

	Théorie.		I.
U^2O^3	144	68,25	»
SO^3	40	18,95	19,0
3HO	27	12,80	»
	211	100,00	

Cet hydrate se dissocie comme il suit :

	Tension en millimètres de mercure.
Solution saturée	environ 10,8 mm
$U^2O^3SO^3$ + 2,75 HO	» 11
» 2,3 »	» 9,8
» 1,7 »	» 9,7
» 1,3 »	» 9,2
» 1,1 »	» 4,5
$U^2O^3SO^3HO$	tension inférieure à 2

A la température de 160°, le résidu n'a point perdu d'eau. Il répond à la composition du monohydrate.

On obtient le même composé en ajoutant à la solution saturée de sulfate d'urane son volume d'acide sulfurique. Il se fait un précipité dont voici la composition :

	Théorie		I.	II.	III.
U^2O^3..........	144	74,6	73,25	»	»
SO^3............	40	20,7	»	20,0	»
HO............	9	4,7	»	»	»
SO^3HO libre....	»	»	»	»	3,49
	193	100,0			

28. En résumé :

Parmi les combinaisons que les sulfates forment avec l'eau, un type est remarquable par sa fréquence et sa stabilité relative; c'est le monohydrate

$$MO\,SO^3, HO.$$

Une seule exception a été trouvée pour le sulfate de soude, qui n'a point fourni cet état d'hydratation. Tous les autres sulfates présentent ce type : sulfate de lithine, de chaux, de cadmium, de zinc, de manganèse, de fer, de cuivre, d'urane. Nous avions cru, dans une étude précédente, que le sulfate de magnésie ne donnait pas de monohydrate en se dissociant. En reprenant nos déterminations avec un sel recristallisé en solution neutre, nous avons obtenu une dissociation infiniment plus régulière que dans nos premières expériences et le monohydrate s'est montré très nettement comme le terme de l'effleurissement à 80° et à 20°.

Ce type ne se dissocie, en général, qu'à une température élevée. Les hydrates de chaux et de lithine ont, à 100°, une tension de dissociation sensible. Les autres monohydrates ne se dissocient qu'à une température plus élevée. Les monohydrates des sulfates de cadmium et de cuivre vers 160°; les autres au-dessus.

C'est ce qu'avait déjà vu Graham ([1]), qui considérait cette molécule d'eau comme différente de l'eau de cristallisation ordinaire. Il écrivait ainsi la formule de constitution des sulfates :

$$ZnO\,SO^3, HO, 6HO,$$
$$CuO\,SO^3, HO, 4HO.$$

Cette molécule d'eau mise à part, il l'appelait *eau saline* et la considérait comme pouvant être remplacée par un sel neutre, KO SO³ par exemple :

$$ZnO\,SO^3, KO\,SO^3.\,6HO.$$

Quoi qu'il en soit de cette théorie, il y a dans la dissociation de ces composés une particularité dont il faudra tenir compte au point de vue de la constitution des sulfates hydratés.

29. Parmi les hydrates appartenant à un autre type, le sulfate de chaux, $CaOSO^3, \frac{1}{2}HO$, ne commence à se dissocier que vers 100° ; le sulfate de cuivre, $CuOSO^3, 3HO$, offre, à 100°, une tension de 525^{mm}. Mais la plupart sont mal définis par leurs tensions de dissociation qui se confondent avec la tension maximum des solutions saturées correspondantes. Ils ne possèdent pas de tensions de dissociation propres. Leur existence n'est pourtant pas douteuse, au moins celle d'un certain nombre d'entre eux, dont on a déterminé les caractères cristallographiques. Mais il se trouve dans les auteurs, au sujet de la composition chimique de beaucoup d'entre eux, des divergences inexplicables.

30. MM. Baubigny et Péchard ([1]) ont signalé certaines anomalies dans l'efflleurissement des hydrates de cette catégorie.

([1]) Th. Graham, *Sur l'eau de cristallisation des sels* (*Annales de Pharmacie*, t. XXXVII; p. 141).

Exposés sous une cloche desséchée, ceux-ci commencent à s'effleurir, qu'ils soient neutres ou contiennent de l'acide sulfurique; mais, dans ce dernier cas, la perte d'eau se fait plus rapidement, ce qui paraît paradoxal. L'explication se trouve dans l'action déjà signalée de l'acide sulfurique, qui, en se concentrant, tend à décomposer les hydrates supérieurs et à les transformer en monohydrates, conformément aux expériences signalées au début de ce Mémoire. En même temps, les cristaux, primitivement compacts, sont désagrégés et transformés en une masse pulvérulente, qui s'effleurit plus rapidement en raison de son nouvel état physique.

31. Les tensions maxima des solutions saturées sont à 20° :

Sulfate	de zinc............	environ	15,3 mm
»	de cuivre..........	»	15,2
»	d'ammoniaque......	»	14,8
»	de magnésie.......	»	14,5
»	de potasse.........	»	14,4
»	de nickel..........	»	14,4
»	de cobalt..........	»	13,7
»	de cadmium........	»	12,9
»	de lithine..........	»	12,4
»	de soude...........	»	12
»	de manganèse......	»	11,8
»	d'urane............	»	10,8

Comparées à la tension maximum de l'eau, ces tensions ont une valeur élevée. Le rapport est supérieur à $\frac{10,8}{17,4}$ ou 0,62.

Aussi, aucun de ces sels n'est déliquescent. L'humidité que présente souvent leurs cristaux tient à la présence d'un peu d'acide sulfurique libre.

---

(1) Baubigny et Péchard, *Sur l'efflorescence du sulfate de cuivre et de quelques autres sulfates métalliques* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXV, p. 171).

SUR LES VARIATIONS DU POUVOIR ROTATOIRE DANS LA SÉRIE TARTRIQUE ET LE POUVOIR ROTATOIRE DES CORPS DISSOUS (1);

PAR M. P. FREUNDLER.

TROISIÈME PARTIE.

INFLUENCE DES DISSOLVANTS ET DE LA TEMPÉRATURE SUR LE POUVOIR ROTATOIRE DES ÉTHERS TARTRIQUES.

J'ai eu l'occasion de faire dans le cours de ce travail, à titre de vérifications, un certain nombre de mesures de pouvoirs rotatoires en solution dans le benzène, l'acétone, le chloroforme, etc. ; j'ai été frappé, dès le commencement, d'un fait singulier, à savoir que tous les dissolvants halogénés, le benzène et le toluène, abaissent notablement le chiffre de $(\alpha)_D$ *en valeur algébrique;* dans certains cas même, le pouvoir passe de droite à gauche.

Le fait d'une action du dissolvant sur le pouvoir rotatoire n'est certes pas nouveau ; il existe même un travail de M. Pribram (2) dont je n'ai eu connaissance qu'après coup, et dans lequel ce savant publiait les chiffres de $(\alpha)_D$ se rapportant à des solutions d'acide tartrique dans des mélanges d'alcool et de benzène, de toluène ou de chloroforme.

La régularité avec laquelle cette influence des dissolvants se produit dans le cas des éthers tétrasubstitués m'a paru mériter une étude spéciale ; aussi me suis-je attaché

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. III, p. 433.
(2) *D. Chem. G.*, t. XXII, p. 6.

presque exclusivement à ceux-ci et n'ai-je fait que quelques mesures sur les solutions de tartrate de méthyle et de propyle.

J'ai cru tout d'abord que j'avais affaire à des combinaisons moléculaires de l'éther et du dissolvant, comme celles qu'on a signalées à propos des solutions alcooliques des sucres. Pour m'en rendre compte, j'ai entrepris des mesures polarimétriques à différentes températures, sur les solutions d'abord, puis sur les éthers liquides. M. Le Bel en a également fait un certain nombre.

Contrairement à mon attente, les résultats ont été négatifs ; les variations de $(\alpha)_D$ avec la température sont très faibles, quoique d'ordre supérieur à celui des erreurs d'expérience. Les éthers tétrasubstitués se comportent en ce sens tout autrement que les tartrates neutres dialcoylés ; cette différence est assez remarquable pour que je m'y arrête un peu; aussi, avant d'aborder la question des dissolvants, dirai-je quelques mots de l'influence de la température sur le pouvoir rotatoire des éthers tartriques.

I. — Influence de la température.

L'influence de la température sur le pouvoir rotatoire a été signalée comme un phénomène très fréquent. Il n'y a guère que les dissolutions de sucre qui paraissent en être indépendantes.

Le mode d'action en est d'ailleurs variable: tantôt la chaleur fait diminuer le chiffre de $(\alpha)_D$ en valeur algébrique, comme dans le cas des malates, de la quinine, de la cinchonine, des essences de térébenthine et du camphre [1]; tantôt elle l'augmente algébriquement, c'est le cas des solutions d'acide tartrique.

---

[1] M. Gernez a constaté que cette influence s'étendait au delà du point d'ébullition de l'essence, et cela d'une façon tout à fait continue.

A part les expériences de M. Gernez, toutes ces mesures ont été faites sur des solutions; c'est-à-dire que celles-ci pouvaient renfermer, non pas le corps actif dissous, mais bien des combinaisons moléculaires sur lesquelles il n'est pas étonnant que la température agisse d'une façon quelconque.

Beaucoup plus intéressantes sont les mesures effectuées par M. Pictet sur les tartrates de méthyle, d'éthyle, de propyle et d'isobutyle eux-mêmes, à des températures bien déterminées. Les chiffres qu'il a obtenus sont si caractéristiques, que je les transcrirai dans le Tableau suivant :

	Valeurs de $(\alpha)_D$, à 20°.	à 100°.
Tartrate de méthyle.......	+ 2°,14	+ 5°,99
» d'éthyle..........	+ 7,66	+13,29
» de propyle.......	+12,44	+17,11
» d'isopropyle......	+14,89	+18,82
» d'isobutyle.......	»	+19,87

La variation est continue entre 20° et 100° et l'augmentation semble être à peu près proportionnelle à l'élévation de température. A — 23°, le pouvoir du tartrate d'éthyle n'est plus que d'environ + 0°, 5 (1).

M. Colson a effectué un certain nombre de mesures à froid et à chaud sur certains oxydes tels que l'éther isobu-

comme le montrent les chiffres suivants (*Annales de l'École Normale*, t. I, p. 1) :

	Température.	Densité.	(α_D).
Liquide.....	11°	»	+ 36°,53
	98	»	36,04
	154	»	35,81
Vapeur.....	168	0,003987 sous 761mm	35,49

(1) *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 916.

tylamylique ([1]). Enfin dernièrement M. Le Bel a publié des observations polarimétriques du même genre se rapportant à des corps chlorés ([2]). Ces deux savants ont constaté des variations sensibles du chiffre de $(\alpha)_D$ avec la température; mais ces variations sont moins considérables que celles que présentent les tartrates dialcoylés.

On pourrait m'objecter que les éthers tartriques, qui sont des corps assez visqueux, peuvent être polymérisés. Mais, d'après des expériences effectuées très obligeamment par M. le professeur Ramsay, le tartrate d'éthyle possède une molécule simple entre 70° et 100°. Or, comme son pouvoir varie très sensiblement entre ces limites (il passe de + 27° à + 30°), il est impossible d'attribuer cette variation à une dépolymérisation.

Quant aux éthers tartriques tétrasubstitués, trois d'entre eux ont été mesurés à l'état liquide, deux par M. Le Bel, le troisième par moi, en solution dans le bromoforme et le bromure d'éthylène bromé.

La température influe peu sur leur pouvoir rotatoire; néanmoins, comme les erreurs d'expérience sont très faibles et ne dépassent guère une dizaine de minutes dans un sens ou dans l'autre, il est impossible de nier complètement son action.

Voici les chiffres obtenus par M. Le Bel :

	Déviations observées ([3])	
	à — 23°.	à + 16°.
Dipropionyltartrate de propyle $l = 1$...	+ 6°,12'	+ 6°,45'
Divaléryltartrate de méthyle $l = 0,5$...	— 8	— 8,50

([1]) *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 313 et 818.

([2]) *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 916.

([3]) Pour ces expériences, on entourait simplement le tube polarimétrique d'une double enveloppe dans laquelle on faisait circuler un courant d'eau chaude, d'eau froide ou de chlorure de méthyle.

J'avais fait des mesures analogues avec le *dibutyryltartrate de propyle* liquide, entre 20° et 100°. J'ai malheureusement égaré les résultats; mais voici ceux que m'ont fournis les solutions du même corps dans le bromoforme et le bromure d'éthylène bromé aux mêmes températures :

Solution dans le bromoforme.

l.	*c.*	*t.*	*α.*	$(\alpha)_D$.
2	6,3028	+ 20°	— 40′	— 5°,3
2	6,3028	+100°	— 42′	— 5°,5

Solution dans le bromure d'éthylène bromé.

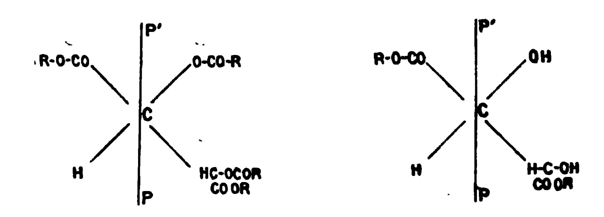
l.	*c.*	*t.*	*α.*	$(\alpha)_D$.
1	5,4023	20°	+ 4′	+ 0°,6
1	5,4023	100°	+ 9′	+ 1°,4

Ces variations sont presque de l'ordre des erreurs d'expériences, et l'on peut conclure que la température n'a que peu d'influence sur le chiffre $(\alpha)_D$ des éthers tartriques tétrasubstitués. Il en résulte que les mesures effectuées sur des solutions dans un intervalle de 10° sont absolument comparables. C'est un point important d'acquis.

On verra plus loin que ces éthers tartriques tétrasubstitués ont une molécule simple, c'est du moins fort probable, car il faudrait admettre, dans le cas contraire, que la polymérisation n'altère pas du tout le pouvoir rotatoire.

D'où vient donc que leur pouvoir ne varie pas avec la température, tandis que celui des tartrates dialcoylés subit des variations si considérables? Doit-on attribuer ce fait à la viscosité plus grande de ces derniers? ou n'est-ce pas plutôt à la différence de nature des chaînes attachées au carbone asymétrique?

En effet, dans les tartrates tétrasubstitués, les deux chaînes variables sont constituées par des groupements identiques, mais un peu différemment arrangés et sur lesquels l'action de la température (dilatation ou autre)



doit agir également ou à peu près, de sorte que le centre de gravité n'est guère déplacé par rapport au plan de symétrie PP'; au contraire, dans les tartrates simples on a deux groupes très différents, dont l'un, le groupe CO^2R pourra être susceptible, par exemple, de se dilater, de s'allonger beaucoup plus que l'autre OH; c'est du moins ce qui semble résulter de l'augmentation positive de $(\alpha)_D$. Dans tous les cas, l'action n'est pas équilibrée sur les deux groupes, et le centre de gravité pourra s'éloigner notablement du plan PP'.

Je n'insiste pas davantage sur cette action de la température qui n'est intéressante que dans le cas des tartrates dialcoylés. Or, ceux-ci ont déjà été étudiés très complètement par M. Pictet, et, de plus, l'action des dissolvants sur leur pouvoir rotatoire ne présente aucune régularité.

II. — Influence des dissolvants.

D'après ce qui précède, on voit que les mesures de pouvoirs rotatoires effectuées sur les éthers tartriques tétrasubstitués en solution, sont comparables en ce qui concerne la température. Elles le sont également en ce qui concerne la dispersion, car toutes les observations ont été faites en lumière monochromatique au sodium.

Pour pouvoir comparer rigoureusement l'action des divers dissolvants entre eux, il faut encore tenir compte du facteur *concentration*, surtout lorsqu'il s'agit d'un dissolvant qui altère le pouvoir rotatoire. Or, il est impossible, *a priori*, de dire à quelle concentration deux solutions sont comparables, d'autant plus que les combinaisons moléculaires, quand il s'en forme, sont difficiles à isoler et se liquéfient au contact de l'air au bout d'un certain temps.

J'ai donc pris le parti de faire toutes les mesures à une même concentration de 5 à 6 pour 100 environ, quitte à étudier ensuite dans chaque cas particulier l'influence de la dilution.

Quant au degré d'exactitude des mesures, je crois pouvoir affirmer, en me basant, soit sur les calculs de MM. Landolt (¹) et Wyroubouff (²), soit sur des séries de déterminations effectuées dans les mêmes conditions, que l'erreur commise sur chaque chiffre de $(\alpha)_D$ ne dépasse pas 0°,5 dans un sens ou dans l'autre. Cet écart est d'ordre bien inférieur en général aux différences entre les nombres fournis par les divers dissolvants.

En outre, le parallélisme des variations apportées dans les pouvoirs de plusieurs éthers par la même série de dissolvants est certainement une garantie de l'exactitude des résultats.

Avant d'entreprendre l'examen de ces derniers, il convient d'exposer en quelques mots l'état actuel de la question de l'influence des dissolvants sur le pouvoir rotatoire.

Cette action est interprétée aujourd'hui de deux façons :

(¹) LANDOLT, *Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen.*

(²) WYROUBOUFF, *Sur le pouvoir rotatoire moléculaire*, Gauthier-Villars et fils, p. 35; 1894.

D'une part, les partisans de la loi de Biot qui dit que

$$(\alpha)_D = \text{const.}$$

attribuent toutes les variations de pouvoir rotatoire en solution à trois causes :

1° A une *polymérisation* ou à une *dépolymérisation* partielle ou totale du corps actif par le dissolvant.

Cette explication, qui a été proposée par Kremers ([1]), n'a reçu que fort peu de confirmations expérimentales. M. Aignan cite toutefois le cas de l'acide tartrique en solution dans l'eau ([2]);

2° A la formation de *combinaisons moléculaires* du corps actif avec le dissolvant.

C'est Biot ([3]) le premier qui a signalé l'existence de ces combinaisons; il a déduit par l'analyse des équations assez compliquées qui seraient susceptibles de représenter un état d'équilibre des combinaisons moléculaires et du corps actif non combiné dans la solution; les équations ne satisfont malheureusement pas bien aux données expérimentales.

Bremer a repris plus tard cette même explication en l'étendant au cas de solutions très diluées ([4]);

3° Enfin, M. Aignan ([5]) a adjoint à ces deux premiers facteurs un troisième, celui de la *dissociation hydrolytique* des combinaisons moléculaires formées, et il a rendu par cela même la loi de Biot parfaitement applicable en théorie aux variations de $(\alpha)_D$.

La meilleure preuve qu'on puisse du reste donner en faveur de cette loi, c'est la démonstration expérimentale de l'existence simultanée de ces combinaisons molécu-

---

([1]) *Pogg. Ann.*, t. CIII, p. 65.
([2]) *Comptes rendus,* t. CXII, p. 951.
([3]) *Mémoires de l'Institut de France,* t. XV.
([4]) *Ann. Chem.*, t. CXXI, p. 222.
([5]) *Thèse de Doctorat,* 1893.

laires et des variations de $(\alpha)_D$. Or, on a signalé un grand nombre de ces combinaisons; je citerai, par exemple, les hydrates de glucose ([1]), les méthylates, éthylates et amylates de rhamnose et de divers autres sucres, composés si stables qu'ils ne sont pas dissociés par l'eau ([2]); les combinaisons cristallisées d'essence de térébenthine et de sulfure de carbone ([3]), celles de tartrate de propyle et de benzène ([4]) et, enfin, les nombreuses combinaisons de sels d'alcaloïdes et d'eau, d'alcool, de chloroforme ou de benzène ([5]).

On voit que ces composés sont très nombreux et très variés, mais, pour savoir si leur existence coïncide réellement avec une altération du chiffre de $(\alpha)_D$, il est nécessaire que le corps actif soit liquide, ce qui n'est malheureusement pas le cas de presque tous les exemples que je viens de citer.

On sait d'autre part qu'à la suite d'un nombre très considérable de mesures, MM. Landolt et Oudemans ont cru devoir considérer la loi de Biot comme une exception qui n'est justifiée que dans le cas des sucres ([6]).

Ils ont admis que chaque dissolvant exerçait une *action spécifique* propre sur le pouvoir rotatoire des corps dissous et que la variation de $(\alpha)_D$ avec la concentration pouvait être représentée par l'équation

$$(\alpha)_D = A + Bq + Cq^2 + \ldots,$$

q étant le tant pour 100 de dissolvant renfermé dans la solution, A, B et C des constantes spéciales à chaque dissolvant.

([1]) Béchamp, *Bull. Soc. Chim.*, t. IX, p. 511; Tollens, *D. Chem. G.*, t. XXVI, p. 1799.

([2]) Raymann, *D. Chem. G.*, t. XXI, p. 2546; E. Fischer, *ibid.*, t. XXVI, p. 2400; Jacobi, *Ann. Chem.*, t. CCLXXII, p. 41.

([3]) Aignan, *loc. cit.*

([4]) *Bull. Soc. Chim.*, t. IX, p. 683.

([5]) Wyrouboff, *Journ. de Physique*, t. II, p. 180.

([6]) *Ann. Chem.*, 1877; *Pogg. Ann.*, 1873.

Cette équation n'a qu'une valeur empirique, elle représente une hyperbole. On voit que, pour $q = \frac{1}{\infty}$, $(\alpha)_D$ tend vers une valeur constante A qui dépend du dissolvant. En réalité, le pouvoir rotatoire spécifique varie toujours, quelle que soit la dilution.

M. Aignan a fortement combattu cette manière de voir, et il a démontré que plusieurs exemples cités par MM. Oudemans et Landolt sont précisément des cas de combinaisons moléculaires qu'il a pu quelquefois isoler.

Tel était donc l'état de la question au moment où j'ai entrepris mes recherches sur les éthers tartriques.

Ainsi que je l'ai dit, les éthers tétrasubstitués sont influencés par les dissolvants d'une façon très régulière. Je rapporterai d'abord les chiffres qui ont trait aux dérivés à radicaux gras et qui sont de beaucoup les plus frappants. Je mettrai à part les éthers à chaînes aromatiques, pour lesquels les variations de $(\alpha)_D$ sont moins considérables et je terminerai par les tartrates dialcoylés et les anhydrides.

1° ÉTHERS TÉTRASUBSTITUÉS A RADICAUX GRAS ([1]).

Valeurs de $(\alpha)_D$.

	Diacétyltartrate de méthyle. $(\alpha)_D$.	Diacétyltartrate d'éthyle. $(\alpha)_D$.	Diacétyltartrate de propyle. $(\alpha)_D$.
Éther tartrique liquide........	—(solide).	+ 5°,0 (surf.)	+13°,1 (surf.)
Acétone	—17°,3	+ 0,1	+10,4
Alcool absolu....	—15,5	+ 0,3	+ 9,6
Alcool à 94 pour 100..........	—16,3	+ 1,3	+ 9,9
Benzène	—29,4	—10,9	+ 1,2
Chloroforme	—22,8	—10,3	+ 1,2
Tétrachlorure de carbone.......	—21,5	— 7,8	+ 3,8

([1]) Toutes ces mesures, ainsi que les suivantes, ont été faites sur des solutions de concentration moyenne, 5 à 6 pour 100.

	Diacétyltartrate de butyle normal.	Dipropionyltartrate de méthyle.	Dipropionyltartrate d'éthyle.
	(α)D.	(α)D.	(α)D.
Éther tartrique liquide........	+ 8°,0	−10°,7 (surf.)	+ 0°,4
Acétone........	+ 9,1	−12,0	+ 2,3
Alcool absolu....	+ 8,8	−12,1	+ 1,2
Alcool à 94 pour 100..........	+ 9,0	−13,2	+ 2,4
Benzène........	− 1,2	−18,2	− 6,1
Chloroforme....	− 2,2	−23,1	− 5,5
Tétrachlorure de carbone......	+ 1,9	−17,2	− 4,2

Ces premiers résultats m'ont engagé à faire d'autres mesures plus complètes et avec un plus grand nombre de dissolvants, et voici les résultats que j'ai obtenus ([1]).

2° Éthers tétrasubstitués a radicaux gras.

Valeurs de (α)D.

Dissolvant.	Diacétyltartrate d'isobutyle.	Diacétyltartrate de propyle.	Dibutyryltartrate de propyle.	Dicaproyltartrate de propyle.	Diisovaléryltartrate de méthyle.
Éther tartrique liquide	+17°,0	+13°,4 (surf.)	+ 5°,2	+ 2°,2	−13°,9
Alcool absolu........	+11,8	+ 9,6	+ 6,3	+ 3,6	− 9,4
Alcool méthylique....	»	+12,1	+ 9,3	+ 5,4	»
Éther sulfurique 65°..	»	+ 7,6	+ 4,6	»	»
Acétone.............	+16,4	+10,4	+ 7,2	+ 5,3	− 9,6
Butyrone...........	»	+ 8,5	+ 3,8	+ 1,3	»
Ligroïne............	»	+ 6,2	+ 2,6	− 0,2	»
Acide acétique.......	+22,2	»	»	»	− 5,9
Sulfure de carbone...	+36,1	+36,7	+28,8	+27,5	+18,7

([1]) J'ai publié (*Bull. Soc. chim.*, t. IX, p. 683) un certain nombre de chiffres que je ne rapporte pas ici : à la suite de distillations répétées qui avaient pour but de purifier les éthers, j'ai fini par les décomposer légèrement sans m'en apercevoir; aussi les chiffres concernant le dipropionyltartrate et le divaléryltartrate de propyle, surtout ne sont-ils pas tout à fait exacts. Je préfère les laisser de côté.

Dissolvant.	Diacétyl-tartrate d'isobutyle.	Diacétyl-tartrate de propyle.	Dibutyryl-tartrate de propyle.	Dicaproyl-tartrate de propyle.	**Diisovaléryltartrate de méthyle.**
Benzène............	+ 6,5	+ 1,2	— 1,4	— 4,3	**—18,7**
Toluène.............	»	+ 3,4	+ 0,6	— 2,1	»
Chlorure de méthylène	+ 9,4	+ 5,7 ?	+ 2,8	»	**—10,9**
Chloroforme.........	+ 6,5	+ 1,2	— 0,1	— 4,0	**—13,4**
Tétrachlorure de carbone..............	»	+ 3,8	+ 0,6	— 1,9	»
Chlorure d'éthylène...	»	+ 5,3 ?	+ 3,1	+ 0,3	»
Chlorure d'éthylidène.	»	+ 6,4	+ 2,7	»	»
Chlorure d'éthylidène chloré.............	»	+ 6,4	+ 2,3	+ 0,6	»
Bromure de méthylène	»	+ 1,7	+ 2,4	»	»
Bromoforme.........	+ 1,9	— 2,6	— 3,8	— 7,1	**—17,0**
Bromure d'éthylène...	+13,8	+ 8,6	+ 5,5	+ 2,4	**— 9,4**
Bromure de propyle..	»	»	+ 2,4	»	»
Iodure de méthyle....	»	+ 4,7	+ 1,7	»	»

3° Éthers tétrasubstitués a radicaux aromatiques.

Valeurs de $(\alpha)_D$.

Dissolvant.	Dibenzoyl-tartrate de méthyle.	Dibenzoyl-tartrate d'éthyle.	Diphényl-acétyltartrate d'éthyle.	**Diphényl-acétyltartrate de propyle.**
Éther tartrique liquide...	»	—57°	+15°,3	**+20°,9**
Alcool absolu............	—96,6*	—68,4*	+18,4*	**+25,2***
Acétone.................	—78,1	»	+14,6	»
Acide acétique...........	—92,2*	»	+22,1	**+27,2**
Sulfure de carbone.......	»	»	+50,1	»
Nitrobenzène.............	»	»	»	**+14,6**
Benzène.................	—96,9*	»	+14,0	**+15,7**
Chloroforme............	—88,9	»	+17,1	»
Bromoforme........ ...	»	»	+18,4	»
Bromure d'éthylène.......	—69,2*	»	+18,5	**+23,3**

*** Les chiffres marqués d'un astérisque correspondent à des concentrations inférieures à 5 pour 100.**

Il s'agit maintenant d'utiliser tous ces chiffres.

On voit de prime abord que les dissolvants peuvent être classés en trois groupes bien distincts qui sont les suivants :

1° Dissolvants qui altèrent peu ou pas le pouvoir rotatoire (alcool, acétone, éther sulfurique, etc.);

2° Dissolvants qui augmentent positivement le pouvoir rotatoire (acide acétique, sulfure de carbone);

3° Dissolvants qui abaissent plus ou moins le chiffre de $(\alpha)_D$ en valeur algébrique (solvants chlorés, bromés, iodés, benzène, ligroïne et toluène).

M. Pribram (¹) a signalé des faits tout à fait analogues à propos de l'acide tartrique; mes résultats se rapprochent en somme beaucoup des siens en ce sens que les solvants aromatiques et halogénés abaissent notablement le pouvoir de l'acide et le font devenir gauche, tandis que les dérivés nitrés et oxygénés le font monter à droite.

Je n'insiste pas pour l'instant sur la cause de ces variations, j'y reviendrai plus loin.

J'ajouterai à ce qui précède que l'action des dissolvants du premier groupe est à peu près indépendante de la concentration.

L'acide acétique et le sulfure de carbone doivent jouer un rôle à part : le premier provoquera évidemment des phénomènes de dissociation, et le second possède une facilité de combinaison considérable à laquelle il doit probablement son influence sur le pouvoir rotatoire.

Je me suis arrêté plus spécialement à l'action très régulière des dissolvants halogénés et aromatiques du troisième groupe. En examinant de plus près les Tableaux I et II, on verra que cette action dépend de la nature et du nombre d'atomes halogénés et d'atomes de carbone renfermés dans

(¹) PRIBRAM, *D. Chem. G.*, t. XXII, p. 6.

la molécule du dissolvant. En résumé, voici ce qu'on peut conclure :

L'abaissement produit par les dissolvants chlorés est plus fort que celui produit par les dissolvants iodés, mais plus faible en général que celui qui est dû aux dérivés bromés correspondants.

L'abaissement est d'autant plus fort que la molécule renferme moins d'atomes de carbone pour le même nombre d'atomes de chlore ou de brome.

Le maximum de variation est produit par les corps $CHCl^3$, $CHBr^3$; l'abaissement est moindre pour le dissolvant CCl^4, encore moindre pour CH^2Cl^2, CH^2Br^2, et minimum pour CH^3I, C^3H^7Br, etc., c'est-à-dire que, jusqu'au corps CHR^3, la variation est proportionnelle au nombre d'atomes halogénés, elle décroît ensuite légèrement.

Le benzène agit sensiblement comme le chloroforme, et le toluène comme le tétrachlorure de carbone.

Le bromure d'éthylène fait exception à la règle précédente, il n'influe pas sensiblement sur le pouvoir rotatoire des éthers tartriques à radicaux gras.

Quant à la cause et à la nature de cette action si singulière, j'en renvoie la discussion à plus tard, lorsque j'aurai parlé de l'influence de la concentration sur le pouvoir rotatoire.

Avant de terminer ce paragraphe, il me reste à donner quelques chiffres ayant trait aux solutions des anhydrides et des tartrates dialcoylés. J'insisterai du reste fort peu sur ces chiffres, soit parce que, les premiers étant cristallisés, on ne sait quand il y a altération du pouvoir rotatoire réel, soit parce que l'action des dissolvants sur les seconds est tout à fait irrégulière. Je transcris simplement les chiffres que j'ai obtenus.

Tartrates neutres [valeurs de $(\alpha)_D$]

	de méthyle.	de propyle.	de butyle.
Éther tartrique liquide....	+2°,1	+12°,4	+10°,3
Benzène..................	−8,8	+20,1	»
Chloroforme	−7,8	+6,8	»
Bromure d'éthylène........	»	−0,6	»
Chlorure de méthylène et d'éthylidène chloré....	gauche	droit	»
Alcool...................	»	+12,0	+11,3
Acétone	»	+18,5	»

Les dissolvants halogénés abaissent encore algébriquement la valeur de $(\alpha)_D$. Plusieurs de ces solutions présentent le phénomène de multirotation, et la solution benzénique de tartrate de propyle m'a fourni la combinaison cristallisée que j'ai mentionnée précédemment.

Anhydrides.

	diacétyltartrique.	dibenzoyltartrique.	diphénylacétyltartrique.
tone.......	+128°,9 (c = 11,7) +134,0 (c = 4,4)	+143° (indép. de c)	+57°,6 (c = 2,2) +58,3 (c = 2,09)
ool absolu..	» »	» »	» −2,2 (c = 2,26)
ool dilué ...	−20 (c = 5)	−117,7 (c = 4,7)	−7,0 (c = 1,59)
oroforme...	»	»	+77,1 (c = 1,61)
zène.......	+126,8 (c = 2,09) +136,3 (c = 1,05)	»	»

Les variations sont encore peu régulières; les solutions alcooliques renferment, il est vrai, de l'acide ou de l'anhydride partiellement hydraté, et présentent le phénomène de multirotation.

Je ferai remarquer de plus qu'en solution acétonique, le pouvoir des anhydrides à radicaux d'acides aroma-

tiques est sensiblement indépendant de la concentration, tandis qu'il n'en est pas de même pour l'anhydride diacétyltartrique. La nature du radical acide influe donc sur l'action du dissolvant sur le pouvoir rotatoire. Ceci dit, je reviens aux éthers pour étudier brièvement l'influence de la concentration.

III. — Influence de la concentration.

D'après la loi de Biot, la concentration n'influe sur le chiffre de $(\alpha)_D$ que lorsque le dissolvant agit d'une façon quelconque sur le corps actif dissous.

MM. Landolt et Oudemans ont représenté la loi de variation de $(\alpha)_D$ d'une façon tout à fait empirique par la formule

$$(\alpha)_D = A + Bq + Cq^2,$$

q étant le tant pour cent de dissolvant renfermé dans la solution.

Il est de fait que cette équation représente en général assez bien les variations de $(\alpha)_D$. Plus la solution est concentrée, plus la courbe tend à devenir une droite, et plus on se rapproche d'une certaine valeur A voisine du chiffre de $(\alpha)_D$ fourni par le corps actif lui-même.

Quant aux dilutions infinies, il résulterait d'expériences très délicates effectuées par M. Pribram, que le pouvoir rotatoire spécifique subit encore des variations notables aux limites extrêmes.

En somme, jusqu'à ces derniers temps, on ne connaissait guère de cas où la concentration ne modifiât pas le chiffre de $(\alpha)_D$, à part les solutions aqueuses de saccharose de Biot et les essences d'orange et de bigarade de M. Gernez. M. Aignan a ajouté, depuis lors, à ces deux exceptions à la règle générale, le cas de certaines essences de térébenthine, du camphre et de dérivés analogues. Les solutions sulfocarboniques de ces corps fournissent entre

autres des chiffres de $(\alpha)_D$ qui semblent ne dépendre ni du dissolvant, ni de la température.

Dans son Mémoire sur le pouvoir rotatoire moléculaire, M. Wyrouboff a posé les principes suivants :

Lorsqu'un dissolvant ne se combine pas au corps actif, il n'influe pas sur son pouvoir rotatoire qui est indépendant de la concentration et de la température.

Lorsqu'il y a, dans la solution, plusieurs combinaisons définies susceptibles d'exister simultanément, le pouvoir du corps dissous varie avec la concentration et la température.

Enfin, lorsqu'il n'y a qu'une seule combinaison définie et cristallisée qui soit susceptible d'exister à toutes les concentrations et à toutes les températures, le pouvoir du corps dissous est indépendant des deux derniers facteurs.

Je suis d'accord avec M. Wyrouboff quant aux deux premiers points; en ce qui concerne le dernier, je répéterai ce que j'ai déjà dit : il est bien difficile de savoir quand la solution ne renferme qu'une seule combinaison du corps dissous avec le dissolvant. Ainsi, on sait que l'acide chlorhydrique forme deux hydrates; on n'a jamais pu en isoler qu'un seul à l'état cristallisé. Je regrette, en outre, que M. Wyrouboff n'ait donné aucun chiffre ayant trait à l'influence de la concentration. Il s'est contenté de dire dans presque tous les cas, d'une façon assez vague, que le chiffre de $(\alpha)_D$ n'était pas influencé notablement par la concentration et la température.

Il m'a paru intéressant de faire quelques expériences de cet ordre avec les éthers tartriques tétrasubstitués, en opérant plus spécialement avec les types les plus caractéristiques des trois groupes de dissolvants que j'ai mentionnés, c'est-à-dire avec le sulfure de carbone qui élève le chiffre de $(\alpha)_D$ d'une quantité considérable, avec le bromure d'éthylène, l'acétone, l'alcool qui ne l'altèrent

que peu, et enfin avec le chloroforme, le bromoforme qui abaissent notablement ce chiffre.

Je suis arrivé à des résultats très nets que je reproduis dans les Tableaux suivants :

DISSOLVANTS QUI N'ALTÈRENT PAS LE POUVOIR ROTATOIRE.

1° *Solutions alcooliques de diacétyltartrate d'isobutyle.*

c.	l.	α.	(α)D.
1,465	2	+ 0°.23'	+ 13°,1
12,87	»	+ 3.26	+ 13,3
25,175	»	+ 6.4	+ 12,3

2° *Solutions acétoniques de diphénylacétyltartrate d'éthyle.*

c.	l.	α.	(α)D.
1,364	2	+ °23'	+ 14°,1
3,3811	2	+ 1.38	+ 14,4
9,7866	2	+ 2.49	+ 14,4
100	0,5	+ 8.58	+ 15,2

3° *Solution de dipropionyltartrate de propyle dans le bromure d'éthylène.*

c.	l.	α.	(α)D.
2.10	2	+ °13'	+ 5°,2
6,0085	»	+ 39	+ 5,4
11,5975	»	+ 1.16	+ 5,5
100	»	+ 12.17	+ 5,6

Faute de substance, je n'ai pu pousser les mesures au-delà d'une certaine concentration. On voit cependant très clairement que, lorsque le dissolvant n'agit pas sensiblement sur le pouvoir rotatoire, la concentration n'a pas non plus d'influence, aux erreurs d'expérience près; mais ces erreurs ne dépassent guère un demi-degré dans un sens ou dans l'autre.

Ce résultat concorde tout à fait avec ceux de MM. Gernez et Aignan et avec la loi de Biot. En effet, si le dissol-

vant n'altère pas le chiffre de $(\alpha)_D$, il ne s'est certainement pas formé de combinaison moléculaire, et la dilution ne doit, par conséquent, avoir aucun effet.

Examinons maintenant les dissolvants qui altèrent notablement le chiffre de $(\alpha)_D$, le sulfure de carbone d'une part, les solvants chlorés, bromés et le benzène de l'autre.

1° *Solution de dicaproyltartrate de propyle dans le sulfure de carbone.*

c.	l.	α.	(α)D.
1,5877	2	+1°.04′	+33°,6
10,494	»	+5.46	+27,5
19,923	»	+9.10	+23,1
100	»	+4.31	+ 2,2

Cette fois, la concentration a une influence bien évidente. Plus la solution est diluée, plus on s'éloigne du chiffre de $(\alpha)_D$ mesuré sur l'éther tartrique lui-même, et cela par une *croissance* algébrique de la valeur de $(\alpha)_D$.

On va voir qu'il en est de même avec les dissolvants qui abaissent le pouvoir rotatoire vers la gauche, mais la variation change naturellement de sens.

1° *Solutions benzéniques de dicaproyltartrate de méthyle.*

c.	l.	α.	(α)D.
2,4575	2	− 1°.03′	−21°,2
6,8706	»	− 2.44	− 19,9
12,5204	»	− 4.42	− 18,9
23,8886	»	− 7.50	− 16,6
100	»	−34.10	− 15,9

2° *Solutions benzéniques de dipropionyltartrate d'isobutyle.*

c.	l.	α.	(α)D.
1,5530	2	+ 1′	+ 0°,5
3,1025	»	+ 5	+ 1,3
100	»	+24.21	+ 11,4

3° Solutions benzéniques de dicaproyltartrate de propyle.

c.	l.	α.	(α)D.
1,540	2	— 10′	— 5°,4
5,453	»	— 28	— 4,3
10,832	»	— 47	— 3,6
19,585	»	— 1.08	— 2,0
100	»	+ 4.31	+ 2,2

4° Solutions chloroformiques de diacétyltartrate d'éthyle.

c.	l.	α.	(α)D.
1	2	— ° 8′	— 6°,7
2,5	»	— 30	— 10
5	»	— 53	— 8,8
10	»	— 1.30	— 7,5
15	»	— 2.09	— 7,2
20	»	— 2.51	— 7,1
25	»	— 3.20	— 6,7
30	»	— 3.53	— 6,5
40	»	— 4.44	— 5,9
50	»	— 5.19	— 5,3
(Éther surf.)			
100	1	»	+ 5

Solution dans l'alcool absolu (5 pour 100).. +1°.

5° Solution de diphénylacétyltartrate d'éthyle dans le bromure d'éthylène.

c.	l.	α.	(α)D.
1,2235	2	+ 0°.26′	+ 19°,3
5,5695	2	+ 2.4	+ 18,5
100	0,5	+ 8.59	+ 15,3

6° Solution de dicaproyltartrate de propyle dans le bromoforme.

c.	l.	α.	(α)D.
2,3885	2	— 0°.23′	— 8°,0
5,8825	»	— 0.50	— 7,1
23,1581	»	— 2.24	— 5,2
100	»	+ 4.31	+ 2,2

Ces chiffres vont nous permettre de tirer les conclusions suivantes :

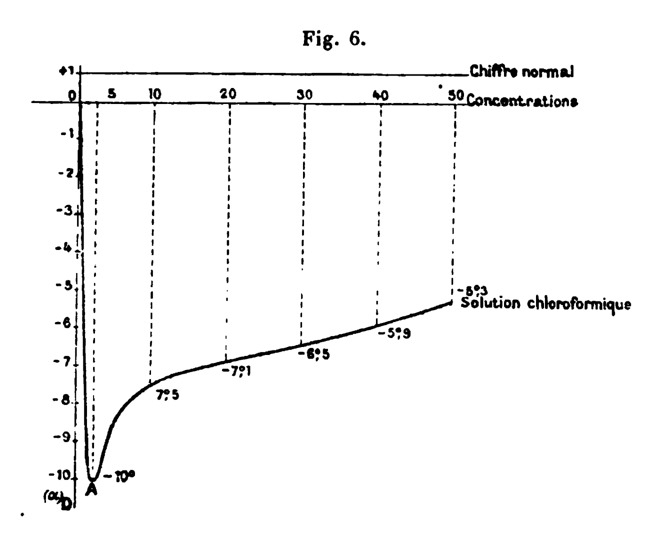
Lorsqu'un dissolvant agit sur le pouvoir rotatoire du corps dissous, le chiffre de $(\alpha)_D$ *varie avec la concentration. Plus celle-ci est grande, plus le chiffre fourni par la solution tend à se rapprocher du pouvoir normal de l'éther liquide.*

Au contraire, lorsque le dissolvant n'altère pas le chiffre de $(\alpha)_D$, *on retrouve le même pouvoir rotatoire à toute concentration.*

Tel est le résultat pratique de ces nombreuses mesures.

Si maintenant on représente par une courbe les variations de $(\alpha)_D$ avec la concentration, celles du quatrième Tableau par exemple, on obtiendra la figure suivante :

Fig. 6.



Cette courbe présente un minimum en A pour une concentration de 2,5 pour 100. Il est vrai qu'à cette concentration, et sur un tube de 20^{cm}, on fait facilement des erreurs assez fortes. Néanmoins M. Aignan a obtenu des courbes tout à fait semblables en considérant dans la so-

lution une combinaison moléculaire capable de se dissocier. Au point minimum de la courbe correspondrait la quantité maximum de la combinaison qui soit susceptible d'exister; ceci n'a d'ailleurs qu'une importance secondaire au point de vue auquel j'ai entrepris ces recherches.

Il m'importe uniquement d'établir que, lorsque le chiffre de $(\alpha)_D$ est altéré par un dissolvant, c'est que ce dissolvant exerce une action quelconque, dissociation, polymérisation, etc., sur le corps dissous. Pour le démontrer je me suis adressé à d'autres moyens, et l'influence de la concentration n'est en somme qu'une simple conséquence de la loi de Biot et des relations que je vais exposer maintenant.

IV. — Relations entre les anomalies cryoscopiques et les anomalies du pouvoir rotatoire causées par les dissolvants organiques.

Le moyen le plus sûr de démontrer la loi de Biot est certainement d'isoler des combinaisons cristallisées des solutions qui présentent des anomalies du pouvoir rotatoire. M. Aignan a pratiqué ce moyen dans un cas ou deux. M. Wyrouboff l'a utilisé avec succès à propos des alcaloïdes. Mais il faut convenir que c'est un procédé un peu long et qui n'a pas toujours chance de réussir.

J'ai pensé que la cryoscopie, l'ébullioscopie et, en général, toutes les méthodes qui permettent de déterminer le poids moléculaire des substances dissoutes, m'amèneraient au même résultat d'une façon plus simple et plus générale.

Je me suis borné jusqu'à présent à des expériences cryoscopiques. Les dissolvants appropriés à ce genre de mesures sont malheureusement assez peu nombreux; je n'ai pu opérer qu'avec quatre d'entre eux; mais les résultats ont été suffisamment précis pour qu'on ait le droit de généraliser.

Je me suis servi du bromure d'éthylène, du benzène, du nitrobenzène et de l'acide acétique cristallisable. Le premier de ces dissolvants est le seul qui n'altère pas le chiffre de $(\alpha)_D$, au moins dans le cas des éthers à radicaux gras; tous les autres le modifient plus ou moins.

J'inscrirai dans les Tableaux suivants, à côté des chiffres cryoscopiques, les valeurs du pouvoir rotatoire fournies par les mêmes solutions, le poids moléculaire théorique et le pouvoir rotatoire mesuré sur l'éther liquide.

1° *Bromure d'éthylène.*

Corps actif.	Poids moléculaire théorique.	Poids moléculaire trouvé.	$(\alpha)_D$ mesuré sur la solution.	$(\alpha)_D$ normal.
Dipropionyltartrate de propyle....	346	342	$+5°,4$	$+5°,5$
Dibutyryltartrate »	374	363	$+5,5$	$+5,2$
Divaléryltartrate »	402	389	$+3,6$	$+3,3$
Dicaproyltartrate »	430	424	$+2,4$	$+2,2$
Divaléryltartrate de méthyle.....	346	348	$-15,6$	$-15,9$
Diphénylacétyltartrate d'éthyle...	442	394	$+19,2$	$+15,2$
» de propyle..	470	406	$+23,3$	$+20,9$

2° *Benzène.*

Corps actif.	Poids moléculaire théorique.	Poids moléculaire trouvé.	Différence.	$(\alpha)_D$ mesuré sur la solution.	$(\alpha)_D$ normal.
Diacétyltartrate de propyle	318	277	41	$+1°,2$	$+13°,4$ (surf.
Dipropionyltartrate »	346	295	51	$-3,4$	$+5,6$
Dibutyryltartrate »	374	304	70	$-1,4$	$+5,2$
Divaléryltartrate »	402	324	78	$-2,2$	$+3,3$
Dicaproyltartrate »	430	345	85	$-4,3$	$+2,2$
Diphénylacétyltartrate de propyle................	470	413	57	$+15,7$	$+20,9$

3° *Nitrobenzène.*

Corps actif.	Poids moléculaire théorique.	Poids moléculaire trouvé.	$(\alpha)_D$ mesuré sur la solution.	$(\alpha)_D$ normal.
Diacétyltartrate d'isobutyle......	346	318	$+12°$	$+17°,0$
Dicaproyltartrate d'éthyle.......	402	376	$-5,1$	$-3,1$
Diphénylacétyltartrate de propyle.	470	378	$+14,6$	$+20,9$

4° Acide acétique.

Corps actif.	Poids moléculaire théorique.	Poids moléculaire trouvé.	(α)D mesuré sur la solution.	(α)D normal.
			°	°
Dipropionyltartrate d'isobutyle..	374	287	+20,2	+10,2
Diphénylacétyltartrate de propyle.	470	377	+27,2	+20,9

J'ai étudié aussi l'influence de la concentration sur les chiffres cryoscopiques donnés par les solutions benzéniques; mais les variations que j'ai observées rentrent presque dans l'ordre des erreurs inhérentes aux mesures cryoscopiques, surtout lorsqu'on opère sur des solutions de plus en plus concentrées; elles sont, en tous cas, bien loin d'égaler les différences entre le nombre théorique et le chiffre trouvé. On pourra, du reste, en juger par le Tableau suivant :

1° Solutions benzéniques de dicaproyltartrate de méthyle.

c.	Poids moléculaire théorique.	Poids moléculaire trouvé.	(α)D mesuré sur la solution.	(α)D normal.
			°	°
2,4575	374	318	—21,2	—15,8
6,8706	»	313	—19,9	»
12,5204	»	299	—18,9	»
23,8886	»	289	—16,6	»

2° Solutions benzéniques de dipropionyltartrate d'isobutyle.

c.	Poids moléculaire théorique.	Poids moléculaire trouvé.	(α)D mesuré sur la solution.	(α)D normal.
			°	°
1,553	374	298	+ 0,5	+10,2
3,1025	»	314	+ 1,3	+10,2

Des solutions de divaléryltartrate de méthyle m'ont

fourni les chiffres 348 ($c = 2,5641$) et 361 ($c = 11,5$), au lieu de 346. Or, on sait que les déterminations cryoscopiques sont, en général, à rejeter quand elles sont effectuées sur des liqueurs concentrées. Il faudrait donc opérer en solution très diluée, mais il est alors difficile de suivre les variations simultanées de $(\alpha)_D$.

M. Guye a cependant fait des séries de mesures analogues à diverses concentrations, mesures qu'il n'a, du reste, pas encore publiées ; il a trouvé, comme moi, que les deux grandeurs varient simultanément lorsqu'elles diffèrent des valeurs normales ; elles sont, au contraire, sensiblement indépendantes de la concentration quand le dissolvant n'altère pas le pouvoir rotatoire du corps actif.

Quoi qu'il en soit, on voit très nettement, d'après les Tableaux précédents, qu'il y a une relation intime entre les valeurs de $(\alpha)_D$ et les chiffres cryoscopiques fournis par les solutions des éthers tartriques.

Les dissolvants qui (comme le bromure d'éthylène dans le cas des éthers tartriques tétrasubstitués à radicaux gras) n'altèrent pas le chiffre de $(\alpha)_D$ *d'une façon appréciable, quelle que soit la concentration, fournissent des chiffres cryoscopiques normaux du poids moléculaire.*

Les dissolvants qui (comme le benzène, le nitrobenzène, l'acide acétique et le bromure d'éthylène dans certains cas) altèrent le pouvoir rotatoire d'une façon sensible, fournissent un chiffre cryoscopique anormal pour le poids moléculaire.

Je tirerai de ces relations les conséquences suivantes :

1° Puisque les mesures effectuées sur les solutions dans le bromure d'éthylène et sur les éthers tartriques eux-mêmes (à radicaux gras) fournissent le même chiffre de $(\alpha)_D$, il est évident que le corps actif se trouvera, dans les deux cas, dans le même état ; or, il possède une molécule

simple dans le bromure d'éthylène, par conséquent l'éther tartrique lui-même est constitué aussi par des molécules simples. Cette conclusion est conforme aux résultats des expériences de M. Ramsay, d'après lesquelles, en général, les corps à fonction éther composé ne sont pas polymérisés.

2° Puisque la plupart des dissolvants halogénés, le benzène, le nitrobenzène, l'acide acétique, etc., fournissent pour le poids moléculaire des chiffres anormaux, c'est que le corps a subi de la part du dissolvant une altération quelconque, dissociation, polymérisation ou autre. Je discuterai la nature de cette altération dans la dernière Partie de ce Mémoire; mais il en résulte toujours que la loi de Biot est vérifiée au moins dans le cas des éthers tartriques tétrasubstitués.

Les relations que je viens de signaler n'auraient eu qu'une importance très secondaire si elles n'avaient pu être généralisées; aussi ai-je cherché à les appliquer à d'autres cas.

Le nombre de ces vérifications n'est pas encore très grand, mais jusqu'à présent il ne s'est présenté aucune exception.

Pour ma part, j'ai examiné deux *tartrates dialcoylés* et l'*oxyde d'isobutylamyle* dont M. Le Bel a bien voulu me fournir un échantillon.

Voici d'abord les chiffres donnés par les tartrates.

Solutions benzéniques.

Corps actif.	Poids moléculaire théorique.	Poids moléculaire trouvé.	$(\alpha)_D$ mesuré sur la solution.	$(\alpha)_D$ normal.
Tartrate de méthyle.	178	411	— 8°,8	+ 2°,14
Tartrate de propyle.	234	306	+ 20°,1	+ 12°,44

Solutions dans le bromure d'éthylène.

Corps actif.	Poids moléculaire théorique.	Poids moléculaire trouvé.	$(\alpha)_D$ mesuré sur la solution.	$(\alpha)_D$ normal.
Tartrate de propyle.	234	326	— 0°,6	+ 12°,41

Malgré l'irrégularité des variations, la relation est vérifiée.

L'oxyde d'isobutylamyle ne présente aucune anomalie en solution dans le benzène :

l.	Poids moléculaire théorique.	Poids moléculaire trouvé.	$(\alpha)_D$ mesuré sur la solution.	$(\alpha)_D$ normal.
2,2	144	139 à 141	+ 1°,4	+ 1°,3

On remarquera que le benzène n'altère pas toujours le chiffre de $(\alpha)_D$. Par conséquent, l'action des dissolvants doit tenir au moins en grande partie à la nature du corps actif.

Plusieurs expériences ont été effectuées par M. Guye sur l'acide valérianique et les éthers amyliques et valérianiques en solution dans le benzène et l'acide acétique. Elles ne sont pas encore publiées, mais les résultats sont pleinement d'accord avec les relations que j'ai signalées.

Enfin, dernièrement, a paru un Mémoire de M. Sule [1] dans lequel ce savant publie les résultats tout semblables qu'il a obtenus avec des solutions aqueuses et alcooliques de rhamnose.

Tandis que les solutions dextrogyres de ce sucre dans l'eau et l'alcool isopropylique fournissent des chiffres ébullioscopiques normaux et une même valeur de $(\alpha)_D$, les solutions du même corps dans les alcools méthylique

(1) *D. Chem. G.*, t. XXVII, p. 594.

et éthylique sont lévogyres et fournissent pour le poids moléculaire des nombres beaucoup trop élevés. Or on a déjà isolé des alcoolates de rhamnose ([1]), et M. Sule attribue par conséquent ces anomalies à la formation d'alcoolates analogues.

Il est nécessaire d'avoir d'autres vérifications avant d'admettre comme absolues les relations que j'ai signalées, mais je crois pouvoir espérer qu'elles seront généralisées, et qu'elles serviront de confirmation complète à la loi de Biot.

Dans tous les cas, lorsqu'on aura à prendre le pouvoir rotatoire d'une substance solide en solution, il sera bon de s'assurer de la passivité du dissolvant par des mesures cryoscopiques ou ébullioscopiques.

J'ajouterai que, puisque la concentration semble n'avoir d'influence que lorsqu'il y a altération du corps dissous, il sera peut-être suffisant de faire deux mesures polarimétriques à deux concentrations différentes; mais ce dernier point devra être soumis encore à des vérifications expérimentales.

V. — Dissociation des éthers tartriques tétrasubstitués.

Il me reste, pour clore ce travail, à dire quelques mots de l'altération que font subir les dissolvants aux éthers tartriques tétrasubstitués, les seuls qui présentent une certaine régularité dans leurs anomalies.

Quel est le phénomène qui se passe dans ces solutions?

Si l'on se rapporte aux quatre Tableaux où sont inscrits les chiffres cryoscopiques, on verra que tous ceux-ci sont inférieurs aux poids moléculaires normaux.

On peut donc exclure *a priori* les deux hypothèses d'une polymérisation de l'éther et d'une combinaison moléculaire

([1]) E. Fischer, *D. Chem. G.*, t. XXVI, p. 2400.

avec le dissolvant. On sait, en effet, que l'abaissement du point de congélation des solutions est proportionnel au nombre de molécules dissoutes. S'il y avait polymérisation, on devrait par conséquent trouver un chiffre trop fort. S'il y a combinaison moléculaire, on observera également une augmentation, mais cette augmentation ne sera vraiment sensible que si la concentration est assez forte. Il n'y aura, en tous cas, jamais de diminution notable sur le chiffre du poids moléculaire trouvé.

Reste l'hypothèse d'une décomposition ou d'une dissociation. Or, si l'on évapore une solution chloroformique ou benzénique de diacétyltartrate d'éthyle par exemple (solution fortement lévogyre, comme on l'a vu), on retrouve l'éther absolument intact et qui dévie le plan de polarisation à droite quand on le redissout dans l'alcool ou l'acétone. Il ne peut donc y avoir que dissociation partielle ou totale, tout au moins dans le cas des dissolvants halogénés, du benzène, du nitrobenzène et de l'acide acétique. Je laisserai en effet de côté les dissolvants oxygénés, qui n'altèrent d'ailleurs que peu le chiffre de $(\alpha)_D$, car je n'ai actuellement aucun point de repère qui décèle l'état des éthers tartriques en solution dans ces liquides.

C'est tout spécialement l'action des dissolvants chlorés, bromés, iodés et du benzène que je me propose d'examiner. Pour les premiers, je n'ai malheureusement pas non plus de données cryoscopiques; mais on a vu que le chloroforme agit sensiblement comme le benzène sur le pouvoir rotatoire; d'autre part, tous les corps chlorés et bromés ont une action analogue, quoique moins accentuée. Il me semble donc qu'on peut admettre que l'altération qu'ils font subir au corps dissous est du même ordre.

D'ailleurs, l'action du benzène et du nitrobenzène seuls est suffisamment caractéristique pour qu'on puisse laisser de côté tous les autres dissolvants.

Il convient de rappeler d'abord que lorsque, dans un éther tartrique tétrasubstitué

$$\begin{array}{l} \quad CO^2R \\ \quad | \\ H.C.OCOR' \\ \quad | \\ H.C.CO^2R \\ \quad | \\ \quad OCOR', \end{array}$$

on accroît le poids de la masse R attachée au carboxyle, ou qu'on diminue celui de la masse R′ qui fait partie du radical acide, l'éther devient moins lévogyre ou plus dextrogyre. Inversement, lorsqu'on diminue R ou qu'on augmente R′, l'éther devient plus lévogyre ou moins dextrogyre.

Ceci posé, on voit que, parmi les quatre dissolvants qui ont servi aux mesures cryoscopiques, il convient de mettre à part l'acide acétique qui rend le pouvoir plus dextrogyre. L'action de ce dernier peut facilement se concevoir comme une dissociation partielle des radicaux acides et leur remplacement partiel également par des groupes acétyles.

En effet, les mesures faites en solution acétique n'ont porté que sur le dipropionyltartrate d'isobutyle et le diphénylacétyltartrate de propyle, dans lesquels les radicaux acides sont plus lourds que l'acétyle. L'explication que je propose n'a donc rien que de très plausible.

Dans le cas du benzène, du nitrobenzène et du bromure d'éthylène (pour les éthers à radicaux aromatiques), la discussion devient plus délicate. Je crois cependant que l'hypothèse que je vais formuler est la seule admissible, quoiqu'elle introduise un nouveau genre de dissociation qui n'a pas encore été signalé dans les dissolvants organiques neutres.

Cette hypothèse est basée sur quelques phénomènes d'ordre chimique que je vais décrire.

J'ai constaté dans plusieurs cas que les solutions benzéniques des éthers tartriques tétrasubstitués rougissent nettement le papier de tournesol humide. Avec les solutions dans le bromure d'éthylène et les éthers liquides eux-mêmes, rien de semblable ne se passe. Il y a donc mise en liberté d'acide ou plutôt d'anhydride d'acide.

J'ai cherché à contrôler ce fait par des titrations alcalimétriques, mais sans y réussir. En effet, les éthers tartriques commencent à se saponifier presque instantanément au contact d'un alcali très dilué, de sorte qu'il est impossible d'obtenir des résultats précis.

En second lieu, j'ai obtenu, en chauffant une solution de divaléryltartrate de propyle dans un mélange de benzène et de divers corps chlorés ([1]), un précipité blanc, pulvérulent, insoluble dans l'éther, qui s'est dissous facilement dans l'alcool, mais que je n'ai pu reprécipiter à l'état de poudre. Un échantillon de cette substance a été chauffé dans un tube capillaire; il s'est carbonisé sans fondre. Une autre parcelle a brûlé complètement sans laisser de résidu sur une lame de platine portée au rouge. En même temps j'ai perçu l'odeur de pain brûlé bien caractéristique des dérivés tartriques.

De plus, le liquide séparé du précipité blanc a été distillé. Après expulsion du dissolvant, il a passé au-dessus de 200° quelques gouttes d'un liquide huileux a odeur acide très désagréable.

J'ai répété l'expérience avec une solution du même corps dans le benzène pur, et j'ai obtenu cette fois, après plusieurs mois, de petits cristaux aciculaires, tout à fait analogues au précipité blanc quant à leurs propriétés, mais en trop petite quantité pour pouvoir être étudiés.

Or, les chiffres cryoscopiques indiquent qu'il y a dissociation, et les dissolvants halogénés abaissent algébri-

---

([1]) Cette solution reposait depuis plusieurs mois.

quement la valeur du pouvoir rotatoire. Si l'on se rapporte à ce que j'ai dit plus haut, ce dernier fait ne peut être dû qu'à une décharge des radicaux alcooliques ou à une augmentation de poids des radicaux acides. Cette dernière alternative est rendue impossible par la diminution des chiffres cryoscopiques.

Il semblerait donc, à première vue, qu'on doive admettre la dissociation des radicaux alcooliques. Mais il y a à cela plusieurs objections :

D'abord les radicaux alcooliques sont fixés bien plus fortement que les groupements acides; lorsqu'on saponifie un éther par une quantité insuffisante d'alcali, ce sont ces derniers qui sont enlevés d'abord.

En second lieu, la séparation de ces radicaux alcooliques, si même elle était totale, est insuffisante pour produire une diminution de 85 unités sur le chiffre du poids moléculaire, comme c'est le cas pour le dicaproyltartrate de propyle.

De plus, si l'action se portait réellement sur les radicaux alcooliques, on ne voit pas pourquoi les tartrates dialcoylés et les éthers tétrasubstitués à radicaux d'acides aromatiques se comporteraient tout autrement que les tartrates à radicaux d'acides gras, en solution dans le bromure d'éthylène.

Enfin, les phénomènes chimiques que j'ai mentionnés tout à l'heure ne seraient guère explicables par une telle dissociation.

A mon avis, l'action se porte donc sur les radicaux acides.

On admet assez généralement, depuis les travaux de M. Baeyer, que les chaînes fermées en position γ et, *a fortiori*, celles en position β et α, sont soumises à des tensions considérables. J'ai montré que dans le cas des anhydrides diacétyltartrique, dicinnamyltartrique, etc., de pareilles tensions pouvaient remplir vis-à-vis du centre de gravité

du tétraèdre asymétrique le rôle de masses souvent très lourdes.

Si donc l'on se figure que l'éther tartrique se dissocie dans les corps chlorés et le benzène en anhydride d'acide et en un dérivé de l'oxyde d'éthylène :

$$\begin{array}{c} CO^2R \\ | \\ HC\diagdown \\ |\ \ \ \ \ >O \\ HC\diagup \\ | \\ CO^2R \end{array} \quad \Big| \quad O\left\langle\begin{array}{l} COR' \\ COR' \end{array}\right. ;$$

on expliquera du même coup la diminution du poids moléculaire et la variation vers la gauche du pouvoir rotatoire.

Le dérivé de l'oxyde d'éthylène serait le précipité blanc amorphe ou cristallisé dont j'ai parlé, et la solution benzénique deviendrait acide, grâce à la présence de l'anhydride d'acide gras.

Je vais, du reste, montrer brièvement que les conséquences qu'on peut déduire de cette hypothèse sont conformes aux résultats d'expériences, en ce qui concerne les variations du poids moléculaire et du pouvoir rotatoire.

Il est évident que, si l'on examine une série d'éthers renfermant le même groupement alcoolique, la série propylique, par exemple, la diminution du poids moléculaire doit aller en augmentant avec le poids du radical acide. C'est ce qu'on peut vérifier sur le Tableau II (p. 114).

Si la dissociation était totale, elle serait indépendante du dissolvant, et l'on devrait trouver une même valeur de $(\alpha)_D$ pour tous les termes de la série. En réalité, la dissociation n'est pas complète; néanmoins les chiffres respectifs fournis par les solutions chloroformiques et benzéniques sont voisins et oscillent autour d'une valeur moyenne, comme on le verra dans le Tableau suivant :

Valeurs de $(\alpha)_D$ *dans la série propylique.*

Dissolvants.	Diacétyl-tartrate.	Dipropio-nyltartrate.	Dibutyryl-tartrate.	Divaléryl-tartrate.	Dicaproyl-tartrate.
Benzène..........	+1°,2	−3°,4	−1°,4	−2°,2	−4°,3
Chloroforme......	+1,2	−2,3	−0,1	−1,5	−4,0

Si, au contraire, on considère une série dans laquelle le groupement acide reste le même, le pouvoir rotatoire doit, pour un même dissolvant, diminuer d'une quantité sensiblement constante. C'est ce qu'on voit, en effet, par les chiffres suivants :

Valeurs de $(\alpha)_D$ *dans la série des diacétyltartrates.*

	Éthyle.	Propyle.	Butyle.
Alcool....................	+0°,1	+10°,4	+8°,2
Benzène..................	−10,3	+1,2	−2,2
Chloroforme.............	−10,9	+1,2	−2,2
Diminution moyenne....	10,7	9,2	11,0

De même dans la série des dipropionyltartrates, on trouve des diminutions de 8°,1 ; 8°,4 ; 7°,9 pour les dérivés méthyliques, éthyliques et propyliques.

Enfin, la dilution ne peut qu'augmenter cette dissociation ; on a vu, en effet, que plus la solution était diluée, plus la valeur de $(\alpha)_D$ devenait anormale.

On voit que les conséquences d'une dissociation telle que je l'ai proposée sont d'accord avec les faits d'expérience, et bien que ce phénomène paraisse étrange au premier abord, il me semble que c'est la seule façon possible d'expliquer à l'heure qu'il est l'action spéciale des dissolvants halogénés et du benzène sur le pouvoir rotatoire des éthers tartriques tétrasubstitués.



CONCLUSIONS.

Il me reste maintenant à résumer les résultats auxquels je suis arrivé dans le cours de ce travail.

J'ai préparé et étudié les propriétés de cinquante-cinq dérivés tartriques, dont quarante-trois sont complètement nouveaux et se répartissent comme suit :

Deux tartrates dialcoylés ;

Seize éthers tétrasubstitués à radicaux substitués normaux ;

Treize éthers à radicaux secondaires de la série grasse ;

Six tartrates renfermant des radicaux aromatiques ;

Six anhydrides et acides.

J'ai transformé la formule simplifiée du produit d'asymétrie, de façon à la rendre applicable au cas des éthers tartriques dans lesquels deux des masses varient à chaque substitution. Cette nouvelle équation

$$P = m(c-d)\frac{(a-c)(a-d)(a-c-m)(a-d-m)}{(2a+c+d-m)^6}$$

a été soumise à une discussion analytique afin de déterminer le nombre et la position des changements de signe et des maxima ou minima dans chaque série. Elle a été ensuite appliquée aux chiffres expérimentaux.

J'ai montré qu'elle fournit une approximation suffisante dans le cas des éthers disubstitués et tétrasubstitués lorsque les masses ne sont pas égales et que la nature des chaînes n'est pas trop différente.

Lorsque les masses sont égales, il faut tenir compte des bras de levier; ce dernier facteur dépend non seulement de la nature du groupement lui-même, mais il peut encore être influencé par celle des groupements voisins et de la chaîne tout entière.

Lorsque les chaînes substituées sont bifurquées ou

qu'elles sont très volumineuses, comme c'est le cas pour les radicaux aromatiques, on constate des anomalies qu'on ne peut expliquer qu'en faisant certaines restrictions à l'hypothèse de la liaison mobile.

Les corps en chaînes fermées tels que les anhydrides, qui semblent faire exception aux lois de Guye, rentrent dans la règle si l'on tient compte de la tension de la chaîne, et si on lui attribue le rôle de masses plus ou moins lourdes.

J'ai étudié l'action des dissolvants, de la température et de la concentration sur le pouvoir rotatoire des éthers tartriques. J'ai montré que les anomalies du chiffre de $(\alpha)_D$ sont toujours liées à des altérations du corps dissous, altérations qui sont révélées par des anomalies cryoscopiques ou ébullioscopiques.

Lorsqu'un dissolvant fournit pour le poids moléculaire du corps actif dissous des chiffres normaux, il n'altère son pouvoir rotatoire à aucune concentration.

Au contraire, si le dissolvant donne des chiffres anormaux du pouvoir rotatoire, il fait subir au corps une altération quelconque, et fournit aussi des chiffres cryoscopiques ou ébullioscopiques anormaux. Dans ce cas, la concentration influe sur le chiffre de $(\alpha)_D$ qui s'éloigne de la valeur normale, à mesure que la solution est plus diluée.

Il résulte de ces relations une démonstration générale de la loi de Biot et un moyen pratique de déterminer le pouvoir rotatoire *réel* d'une substance solide en solution.

Enfin, j'ai proposé une explication plausible de l'action uniforme des dissolvants halogénés et du benzène sur les éthers tartriques tétrasubstitués; cette explication consiste à admettre un nouveau genre de dissociation analogue à celle qui se passe dans les solutions salines, mais qui n'a pas encore été signalée dans le cas des dissolvants organiques neutres. J'ai montré que les conséquences qu'on

peut tirer de cette hypothèse sont d'accord avec l'expérience.

La démonstration n'en est certainement pas encore suffisante, mais elle rend le fait fort probable; on conçoit, du reste, qu'il ne soit pas facile d'avoir des preuves directes d'une telle dissociation.

Je crois que, malgré certaines lacunes que je n'ai pu combler, j'ai apporté par ce travail bon nombre de vérifications à la loi de Guye, et qu'en même temps j'ai fait entrevoir l'importance de plusieurs facteurs qu'on peut négliger dans une première approximation, mais qui influent néanmoins sur les variations du pouvoir rotatoire. Je crois également avoir fait faire un pas en avant à la question si importante du pouvoir rotatoire des corps dissous.

SUR LES DÉVELOPPATEURS ORGANIQUES DE L'IMAGE LATENTE PHOTOGRAPHIQUE;

PAR MM. AUGUSTE ET LOUIS LUMIÈRE.

I.

On a remarqué depuis longtemps que les divers réactifs utilisés pour développer l'image latente photographique ne jouissent pas tous de propriétés identiques et présentent des différences, parfois considérables, dans les résultats auxquels ils conduisent. Étant donnée, d'autre part, l'importance de l'opération du développement dans l'obtention du prototype négatif, de nombreux expérimentateurs se sont appliqués à rechercher des substances possédant des propriétés révélatrices énergiques et dont l'emploi photographique soit facile.

L'étude de ces corps consistait à examiner au hasard

quelques corps organiques choisis parmi les substances réductrices, et l'on comprend que le nombre des révélateurs ainsi découverts sans méthode n'ait pu être que très restreint.

Au commencement de l'année 1891, époque à laquelle nous avons commencé nos recherches dans cette voie, on connaissait à peine une dizaine de révélateurs organiques : l'acide pyrogallique ([1]), la pyrocatéchine ([2]), l'hématoxyline ([3]), l'hydroquinone ([4]), la phénylhydrazine ([5]), la paraphénylène diamine ([6]), et enfin l'acide amidonaphtolmonosulfonate de sodium, que le Dr Andresen a nommé *iconogène* ([7]).

Seuls parmi ces substances, l'acide pyrogallique, l'hydroquinone et l'iconogène avaient donné des résultats pratiques.

Certains auteurs avaient même trouvé un pouvoir développateur à des corps qui en sont dépourvus : tel est le cas de la résorcine et de la phloroglucine, dont les propriétés ont été indiquées par MM. Eder et Toth. Ces corps faisant exception aux remarques que nous avons établies ultérieurement, nous avons pu constater que les faits signalés par ces savants ne devaient être attribués qu'aux impuretés des substances qu'ils ont utilisées dans leurs expériences.

En considérant qu'il existe, d'une manière générale, des relations entre les propriétés des corps et leur constitution chimique, nous avons été conduits à rechercher les particularités de constitution qui caractérisent les ré-

---

([1]) Vogel, *Photographic News*, septembre 1892.
([2]) *Dingler's Polyt. Journal*, t. CXL, p. 375.
([3]) *British Journal of Photography*, p. 336; 1868.
([4]) Abney, *Photographic News*, p. 345; 1880.
([5]) Eder, *Photographische Correspondenz*, p. 181, 272, 455; 1885.
([6]) Andresen, *Photographische Mittheilungen*, p. 28; 1887.
([7]) *Die Farbenindustrie*, p. 187; 1886.

vélateurs de l'image latente photographique et nous avons tenté de déterminer les groupements chimiques, qui constituent ce que nous pourrions appeler la *fonction développatrice*.

Ne devait-on pas, d'ailleurs, être encouragé dans cet essai de généralisation par les résultats remarquables réalisés, en peu d'années, dans une autre branche de la Chimie, celle des matières colorantes? N'est-il pas incontestable que la rapide évolution de cette Science est due principalement à la connaissance précise des rapports qui lient la couleur des corps organiques à la nature et à la position de certains groupements composant la molécule?

C'est en nous plaçant à ce point de vue que nous avons étudié un nombre considérable de substances organiques, et les conclusions auxquelles nous avons été amenés nous permettent de prévoir maintenant les développateurs, grâce à la découverte de principes théoriques faisant ressortir les relations qui existent entre la constitution de certains corps aromatiques et leurs propriétés développatrices.

II.

Pour rechercher les groupements qui caractérisent les propriétés révélatrices, nous avons examiné méthodiquement l'influence qu'exercent les diverses fonctions chimiques des corps organiques sur le développement de l'image latente.

Les essais ayant porté sur un nombre considérable de substances, nous n'entrerons pas dans leur nomenclature intégrale et nous devons nous borner à citer les principaux et les plus intéressants.

Dans tous les essais, on a pris 1^{gr} de la substance dissoute dans 100^{cc} d'eau ou bien dans 25^{cc} d'alcool additionné de 75^{cc} d'eau, pour les substances insolubles ou

trop peu solubles dans l'eau ; à ces solutions on a ajouté 3^{gr} de carbonate de sodium. Lorsque le développement n'avait pas lieu dans ces conditions, on recommençait l'expérience en remplaçant le carbonate de sodium par 2^{gr} de soude caustique.

Les corps de la série aromatique ont été étudiés les premiers en commençant par les corps à fonction simple.

A. Les phénols monoatomiques tels que le phénol ordinaire, les crésols, thymols, naphtols, etc., ont été essayés tout d'abord. Bien que possédant des propriétés réductrices, ces corps ne peuvent développer l'image latente.

Les trois phénols diatomiques : l'hydroquinone, la résorcine et la pyrocatéchine avaient été essayés antérieurement.

Nous avons fait remarquer déjà que le pouvoir développateur attribué à la résorcine provient de ce que les expérimentateurs qui ont employé cette substance ont fait usage d'un produit impur.

La résorcine pure ne développe pas, tandis que ses isomères : l'hydroquinone et la pyrocatéchine sont de bons développateurs.

Les diphénols homologues supérieurs des précédents développent en général ; telles sont, par exemple :

La toluhydroquinone

$$C^6H^3\begin{cases} CH^3 & (1) \\ OH & (2), \\ OH & (5) \end{cases}$$

la dioxyquinoléine

```
     C-OH  CH
  HC/  \C/  \CH
   |    |    |
  HC\  /C\  /CH .
     C-OH  Az
```

Cependant, lorsque les deux hydroxyles sont en posi-

tion méta, comme dans la résorcine, la métadioxyquinoléine,

OH OH,
Résorcine.

OH OH, Az
Métadioxyquinoléine.

le développement n'a pas lieu.

Pour qu'une réduction des sels haloïdes d'argent puisse s'effectuer, il faut encore que les deux hydroxyles soient dans un même noyau benzénique.

Cette remarque ne paraît pas applicable lorsqu'il s'agit de substances dérivées de la naphtaline. Le Dr Andresen a constaté, par exemple, que les corps suivants sont doués d'un pouvoir développateur très grand :

OH OH

OH HO.

Les triphénols qui ont au moins deux de leurs hydroxyles en position ortho ou para sont aussi des développateurs. Ainsi, l'acide pyrogallique et l'oxyhydroquinone développent, tandis que la phloroglucine, dont les hydroxyles sont en situation méta les uns par rapport aux autres, ne développe pas.

OH OH HO
Oxyhydroquinone.

OH OH OH
Acide pyrogallique.

OH HO OH
Phloroglucine.

B. Les monoamines aromatiques n'ont aucune action

sur les sels d'argent et ne peuvent être employées pour développer l'image latente.

Le Dr Andresen a, le premier, signalé le pouvoir développateur de la paraphénylène-diamine

$$C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 & (1) \\ AzH^2 & (4) \end{cases}.$$

L'orthophénylène-diamine

$$C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 & (1) \\ AzH^2 & (2) \end{cases}$$

développe également, tandis que la métaphylène-diamine n'a aucune action sur le bromure d'argent.

Les amines triatomiques ou polyatomiques ont également été essayées ; ces corps réduisent rapidement les sels haloïdes d'argent.

Les homologues supérieurs paraissent développer toutes les fois que la molécule comprend au moins deux groupements AzH^2 en position ortho ou para dans un même noyau aromatique.

La benzidine

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - AzH^2 \\ | \\ C^6H^5 - AzH^2 \end{array},$$

qui ne possède qu'un groupement AzH^2 dans chaque noyau benzique, se comporte comme un dérivé monosubstitué et ne développe pas.

C. Les autres groupements, qui impriment généralement aux corps organiques des propriétés réductrices, les groupes acétonique, aldéhydique, etc., ne communiquent pas à ces substances la faculté de développer.

Il n'a pas été possible de découvrir une seule substance de la série aromatique capable de révéler l'image latente, en dehors des corps présentant des substitutions hydroxylées ou amidées.

D. Nous avons recherché ensuite quelles pouvaient être les propriétés des substances à fonction mixte. Nous avons reconnu que les corps qui sont à la fois hydroxylés et amidés sont généralement des développateurs. Ainsi :

Le paramidophénol

$$C^6H^4\begin{cases} OH & (1) \\ AzH^2 & (4) \end{cases}$$

développe très bien.

L'orthoamidophénol

$$C^6H^4\begin{cases} OH & (1) \\ AzH^2 & (2) \end{cases}$$

développe, mais moins facilement que le précédent, tandis que le métaamidophénol

$$C^6H^4\begin{cases} OH & (1) \\ AzH^2 & (3) \end{cases}$$

ne développe pas l'image latente.

Le diamidophénol

$$C^6H^3\begin{cases} OH & (1) \\ AzH^2 & (2) \\ AzH^2 & (4) \end{cases}$$

et le triamidophénol

$$C^6H^2\begin{cases} OH & (1) \\ AzH^2 & (2) \\ AzH^2 & (4) \\ AzH^2 & (6) \end{cases}$$

ont aussi des propriétés développatrices.

Le Dr Andresen, dans un brevet en date du 17 avril 1890, avait indiqué comme développateurs les amidonaphtols suivants :

α_1 Amido α Naphtol,
α_1 Amido β_1 Naphtol,
β_1 Amido β_2 Naphtol.

Le pouvoir développateur paraît être conservé quand la

molécule comprend d'autres groupements substitués dans les CH du noyau, à la condition qu'il reste au moins deux OH ou deux AzH^2 ou encore un OH et un AzH^2, dans un même noyau aromatique en position para ou ortho.

Ce fait a été établi d'abord en étudiant les homologues supérieurs des diphénols, des triphénols, des amidophénols tels que :

Le diamidocrésol

$$C^6H^2 \left\langle \begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ OH & (2) \\ AzH^2 & (3) \\ AzH^2 & (5) \end{array} \right.$$

l'hydrophlorone

$$C^6H^2 \left\langle \begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ OH & (2) \\ CH^3 & (3) \\ OH & (5) \end{array} \right.$$

l'hydrotoluquinone

$$C^6H^3 \left\langle \begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ OH & (2) \\ OH & (5) \end{array} \right.$$

le paramidocrésol

$$C^6H^3 \left\langle \begin{array}{ll} CH^3 & (1) \\ OH & (2) \\ AzH^2 & (5) \end{array} \right.$$

Les fonctions aldéhydiques, acétoniques, acides, ainsi que la sulfonation, ne détruisent pas, en général, le pouvoir développateur. Ainsi les corps suivants développent :

Acide amidosalicylique

$$C^5H^3 \left\langle \begin{array}{ll} COOH & (1) \\ OH & (2) \\ AzH^2 & \end{array} \right.$$

acide protocatéchique

$$C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} COOH \\ OH \\ OH \end{array} \right.$$

(acide caféique dioxycinnamique)

$$C^6H^3 \begin{cases} OH & (1) \\ OH & (2) \\ CH{=}CH{-}COOH & (3) \end{cases}$$

aldéhyde protocatéchique

$$C^6H^3 \begin{cases} CHO & (1) \\ OH & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$$

acide paramidophénol sulfonique

$$C^6H^3 \begin{cases} OH & (1) \\ AzH^2 & (4) \\ SO^3H & \end{cases}$$

l'iconogène du Dr Andresen

$$C^{10}H^5 \begin{cases} AzH^2 \\ OH \\ SO^3Na \end{cases}$$

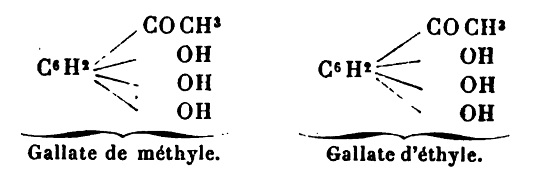
etc., etc.

Toutefois, quand la molécule contient le groupe CO^2H, les corps essayés n'ont donné de résultats qu'en les employant avec une base énergique. Les carbonates alcalins ne suffisent plus, et encore cette remarque n'est-elle pas absolument générale. Ainsi l'acide gallique

$$C^6H^2 \begin{cases} COOH & (1) \\ OH & (3) \\ OH & (4) \\ OH & (5) \end{cases}$$

ne développe pas, bien que cette substance contienne deux hydroxyles en position ortho. Nous avons recherché si cette exception devait être attribuée à la présence du groupement COOH, et, pour cela, nous avons réalisé dans ce groupement des substitutions méthyliques et

éthyliques; nous avons obtenu alors les éthers suivants, qui développent parfaitement :



Gallate de méthyle. Gallate d'éthyle.

D'autre part, on sait que les groupements amidés AzH^2 impriment à la molécule qui les contient des propriétés basiques; aussi l'influence de la fonction acide sur le pouvoir développateur est-elle moins énergique sur les amines que sur les corps hydroxylés.

Par exemple, l'acide amidosalicylique

$$C^6H^3 \begin{cases} CO\,OH \\ OH \\ Az\,H^2 \end{cases}$$

développe en solution carbonatée, tandis que l'acide protocatéchique

$$C^6H^3 \begin{cases} CO\,OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

exige un alcali libre pour réduire le bromure d'argent.

Mais, si les substitutions dans le noyau d'un corps développateur n'exercent, en général, aucune influence sur leur pouvoir réducteur, elles influent souvent sur leurs propriétés physiques, à un tel point qu'elles deviennent décisives relativement à leur utilisation pratique.

Ainsi l'amidonaphtol

Az H²
OH

est presque insoluble dans l'eau et ne peut pas être em-

ployé. Il est vrai que la sulfonation de ces corps insolubles peut, la plupart du temps, donner des corps suffisamment solubles pour être utilisés.

E. La plupart des corps développateurs dont il a été question ne réduisent le bromure d'argent exposé à la lumière que si l'on emploie ces substances en solution alcaline; de là le nom de *révélateurs alcalins* qui leur a été donné.

Le capitaine Abney avait cependant constaté, dès 1886, que l'acide pyrogallique additionné de sulfite de soude neutre et même acide peut développer, tandis que l'hydroquinone employée dans les mêmes conditions ne jouit pas de cette propriété et exige l'emploi d'un alcali ou d'un carbonate alcalin.

Nous avons eu l'occasion d'essayer, de la même manière, de nombreux corps aromatiques et nous avons constaté parfois la possibilité d'effectuer le développement en liqueur acide.

L'introduction des alcalis dans le bain développateur présentant, au point de vue pratique, l'inconvénient de désorganiser la gélatine qui sert de substratum au sel d'argent dans les plaques photographiques, il nous a paru important, indépendamment de l'intérêt théorique qui s'attache à cette question, de déterminer les cas dans lesquels l'image latente peut être révélée dans une solution acide.

Nous avons reconnu que les diphénols-diamines et amidophénols, qui n'ont que deux substitutions amidées et hydroxylées dans un même noyau aromatique, ne remplissent cette condition dans aucun cas.

Par contre, les corps ayant trois substitutions OH ou AzH^2 développent, en général, sans alcali. Tels sont :

Le diamidophénol

$$C^6H^3\begin{cases} OH & (1) \\ AzH^2 & (2) \\ AzH^2 & (4) \end{cases}$$

Le triamidophénol

$$C^6H^2 \begin{cases} OH & (1) \\ AzH^2 & (2) \\ AzH^2 & (4) \\ AzH^2 & (6) \end{cases}$$

L'acide pyrogallique

$$C^6H^3 \begin{cases} OH & (1) \\ OH & (2) \\ OH & (3) \end{cases}$$

L'oxhydroquinone

$$C^6H^3 \begin{cases} OH & (1) \\ OH & (2) \\ OH & (4) \end{cases}$$

Le diamidonaphtol

$$C^{10}H^5 \begin{cases} OH \\ AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}$$

Cette remarque ne paraît applicable que si la molécule contient, en quelque sorte, deux fois la *fonction développatrice*.

Par conséquent, les trisubstitués symétriques, tels que la phloroglucine, n'ont pas cette propriété.

Il en est de même des substances dont la molécule renferme un groupement acide COOH.

F. Il était intéressant d'examiner ce qui se passe lorsque l'on effectue des substitutions dans les groupements hydroxylés ou amidés. Les expériences nombreuses faites dans cette voie tendent à nous prouver que le pouvoir développateur cesse, lorsqu'il ne reste plus dans la molécule au moins deux groupements intacts hydroxyles ou amidogènes en position para ou ortho.

Ainsi :

L'éthylhydroquinone

$$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ OC^2H^5 \end{cases}$$

L'éthylparamidophénol

$$C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ OC^2H^5 \end{cases}$$

Le diméthylparamidophénol

$$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ Az \begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{cases} \end{cases}$$

Le diéthylparamidophénol

$$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ Az \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} \end{cases}$$

Le diméthylhydroquinone

$$C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 \\ OCH^3 \end{cases}$$

Etc.

ne développent pas.

Les observations d'autres auteurs ne s'accordent cependant pas toujours avec cette condition. Le colonel Waterhouse (1) a indiqué récemment comme développateur le gaïacol, qui est la méthylpyrocatéchine

$$C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 \\ OH \end{cases}$$

Le gaïacol commercial est un produit complexe qui développe d'une façon plus ou moins satisfaisante l'image latente photographique. Il est obtenu habituellement en soumettant à la distillation fractionnée les produits pyrogénés de la résine de gaïac. La substance que l'on obtient de la sorte, et qui est livrée au commerce, est très impure, de sorte que l'on ne peut rien conclure, au point de vue théorique, des expériences du colonel Waterhouse.

Il nous a paru intéressant de reprendre ces expériences avec une substance pure. Le produit du commerce a été agité d'abord avec de l'eau ammoniacale, séparé de ce liquide, puis dissous dans son volume d'éther. Traité en-

(1) *Photographic News*, juin 1891.

suite par une solution alcoolique de potasse, il donne un sel de potasse, qui se précipite; ce sel est lavé à l'éther, puis purifié par cristallisation dans l'alcool, et enfin décomposé par l'acide sulfurique.

Le gaïacol, ainsi obtenu, bout à 200°. Il ne développe pas l'image latente. Il y a lieu de supposer que les propriétés attribuées au gaïacol ne sont dues qu'à des impuretés.

Le développement d'une plaque photographique exige fort peu de substance active; nous avons pu développer, sinon d'une façon parfaite, du moins très visiblement, avec des solutions de paramidophénol au $\frac{1}{10000}$.

Lorsqu'on remarque qu'il suffit d'un décigramme du corps réducteur dissous dans un litre d'eau pour développer nettement, on comprend toutes les difficultés que l'on rencontre dans l'étude qui nous occupe; on conçoit aussi que des expérimentateurs habiles aient pu commettre des erreurs en utilisant des produits dont la pureté n'est pas assez voisine de la perfection (1).

Le Dr Andresen écrit encore qu'il a expérimenté avec succès (2) :

La diméthylparaphénylène-diamine

$$C^6H^4 \begin{cases} Az \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} & (1) \\ AzH^2 & (4) \end{cases}$$

(1) Si une solution alcaline à $\frac{1}{10000}$ de paramidophénol possède une énergie suffisante pour réduire les sels haloïdes d'argent exposés à la lumière, on pourrait encore avoir une action nettement visible avec des solutions bien plus diluées. Il est possible, par suite, d'utiliser ces réactions d'une sensibilité remarquable pour la recherche chimique de ces substances. En prenant la plaque photographique comme réactif, nous retrouverons, avec la plus grande simplicité, certaines impuretés; nous pourrons, par exemple, reconnaître dans la résorcine, la métaphénylène-diamine, le métaamidophénol, etc., la présence de traces des isomères de ces corps, que d'autres réactions ne pourraient montrer à cause de leur manque de sensibilité.

(2) Dr Andresen, *Photographische Mittheilungen*, 1891.

Le diméthylparamidophénol

$$C^6H^4\begin{cases}Az\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} & (1)\\ OH & (4)\end{cases}$$

En répétant ces essais, nous n'avons pu trouver à ces substances, purifiées avec le plus grand soin, aucune action sur le bromure d'argent.

G. La phénylhydrazine paraît faire exception aux remarques précédentes. D'après la constitution qu'on lui suppose, il n'y aurait qu'une seule substitution dans un CH du noyau benzique. Il est vrai que cette substitution est le diamidogène

$$H^2Az-AzH^2.$$

Cette constitution différente de la phénylhydrazine

$$C^6H^5-HAz-AzH^2$$

se traduit par des propriétés différentes aussi. La phénylhydrazine peut, en effet, développer sans le secours de sulfite de soude, la solution hydroalcoolique suffit. Cette exception dans les propriétés de la phénylhydrazine se rapportant à un corps, dont la constitution fait elle-même exception aux règles précédentes, bien que s'en rapprochant, semble confirmer lesdites règles et permet de supposer que les autres hydrazines primaires aromatiques peuvent aussi constituer des développateurs.

La *fonction développatrice* paraît donc dépendre de la présence des groupements suivants, dans le noyau benzique :

$$\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \quad \begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases} \quad \begin{cases}AzH^2\\OH\end{cases}$$

Ces doubles groupements considérés isolément, indépendamment de tout noyau benzénique, représentent des corps qui existent et il était intéressant d'étudier ces

substances au point de vue de leur action sur les sels d'argent.

Les propriétés développatrices de l'hydroxylamine

$$\begin{array}{c} AzH^2 \\ | \\ OH \end{array}$$

sont très nettes et le Dr Andresen a remarqué que l'hydrazine de Curtius

$$\begin{array}{c} AzH^2 \\ | \\ AzH^2 \end{array}$$

développe également l'image latente.

Quant au dihydroxyle

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ OH \end{array}$$

il peut jouer, suivant les conditions de la réaction, le rôle de corps oxydant ou d'énergique réducteur. Cette substance, considérée comme développateur, n'a pas été jusqu'ici suffisamment étudiée pour que l'on puisse déduire, des expériences sommaires auxquelles elle a donné lieu, des conséquences bien précises.

Série grasse. — Dans la série grasse, l'examen des corps les plus réducteurs, les amines, les aldéhydes, pour ne citer que les fonctions réductrices les plus importantes, ne nous ont donné aucun résultat.

Ainsi l'urée

$$CO\begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}$$

la guanidine

$$Az\begin{cases} C\begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases} \\ H \end{cases}$$

l'éthylène-diamine

$$C^2H^4\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

qui ont deux groupements AzH^2 ne développent pas l'image latente.

L'ensemble des groupes OH et AzH^2 ne constitue donc la fonction révélatrice que dans la série aromatique.

III.

Pour résumer l'ensemble de ces observations, nous croyons donc pouvoir formuler le résultat de nos recherches dans les remarques suivantes :

1° *Pour qu'une substance de la série aromatique soit un développateur de l'image latente, il faut qu'il y ait, dans le noyau benzique, au moins deux groupes hydroxylés, ou bien deux groupes amidogènes, ou bien encore un hydroxyle et un amidogène.*

2° *Cette condition nécessaire n'est suffisante sûrement que dans la parasérie ou généralement dans l'orthosérie. D'une manière générale, si les substitutions hydroxylées et amidées sont en position para, le pouvoir développateur est maximum; il est moindre si les substitutions sont en situation ortho, et nul dans la métasérie.*

3° *Quand la molécule résulte de la soudure de deux ou de plusieurs noyaux benzéniques, ou bien encore de noyaux benziques et d'autres noyaux, les remarques précédentes ne sont applicables que si les groupes hydroxylés et amidés existent dans un même noyau aromatique. Quelques exceptions à cette règle sont à noter dans la série de la naphtaline.*

4° *Les substitutions que l'on peut faire dans les* CH *du noyau ne paraissent pas supprimer le pouvoir développateur.*

5° *Les substitutions que l'on effectue dans le groupe* OH *et dans le groupe* AzH^2 *détruisent en général les propriétés révélatrices, lorsqu'il ne reste pas dans la molécule au moins deux de ces groupes intacts, en position para ou ortho.*

6° *Les substances qui présentent plus de deux substitutions* OH *ou* AzH^2 (*à l'exception des trisubstitués symétriques*) *et dont la molécule ne contient pas de groupement acide* COOH, *sont susceptibles de développer en solution neutre et même en solution acide.*

Ces quelques principes déterminant *la fonction développatrice* permettent de prévoir un nombre considérable de développateurs.

Bien que nous ayons cherché à nous mettre à l'abri des erreurs dans les conclusions énoncées plus haut, il ne conviendrait pas de les prendre comme absolues. Si, en effet, les corps étudiés sont très nombreux, ceux qu'il y aurait lieu d'expérimenter sont en bien plus grand nombre encore. On ne doit pas oublier, d'autre part, que l'empirisme n'est pas étranger à l'établissement de nos déductions. Nous les avons présentées, non pas comme la solution définitive du problème de la constitution des développateurs, mais seulement comme l'indication d'une voie mieux tracée, dans laquelle le hasard n'occupe plus la place prépondérante.

Si imparfaites qu'elles puissent être, elles ont déjà, au point de vue pratique, porté des fruits en dotant la Photographie de révélateurs très importants et fort employés aujourd'hui : le paramidophénol et le diamidophénol.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACIDE CAMPHOLIQUE;

PAR M. GUERBET.

INTRODUCTION.

L'acide campholique a été découvert en 1841 par Delalande ([1]), qui l'obtint en faisant passer des vapeurs de camphre sur de la chaux potassée chauffée à 300° ou 400°.

Il résulte de la fixation d'une molécule d'eau sur le camphre.

$$C^{10}H^{16}O + H^2O = C^{10}H^{18}O^2.$$

Delalande l'obtint en très petite quantité, et les savants qui s'occupèrent ensuite de cet acide cherchèrent des procédés de préparation plus pratiques. Successivement, M. Malin ([2]), puis M. Kachler ([3]), enfin M. de Montgolfier ([4]) donnèrent des procédés de préparation qui permettent d'obtenir péniblement quelques grammes d'acide.

Aussi, quand j'ai entrepris ce travail, ne connaissait-on qu'un très petit nombre de dérivés de l'acide campholique : quelques sels et le chlorure de campholyle décrits par M. Kachler et le campholène décrit par Delalande. M. Kachler avait, de plus, obtenu l'anhydride oxycamphorique dans l'action du brome humide sur l'acide campholique, et constaté que cet acide ne s'éthérifie pas directement par l'alcool et l'acide chlorhydrique.

([1]) DELALANDE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. I, p. 120.

([2]) MALIN, *Liebig's Annalen der Chemie,* t. CXLV, p. 201.

([3]) KACHLER, *Ibid.*, t. CLXII, p. 267.

([4]) DE MONTGOLFIER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XIV, p. 101.

Pendant le cours de mes recherches, M. Errera [1] décrivit l'amide et le nitrile campholiques, ainsi qu'un certain nombre de dérivés de ces corps.

L'étude qni va suivre a pour but de compléter nos connaissances sur l'acide campholique. Elle sera divisée en trois Parties.

Dans la première, je donnerai un procédé pratique de préparation de cet acide, j'étudierai ses propriétés et je signalerai un certain nombre de dérivés nouveaux.

La deuxième sera consacrée à l'étude du campholène.

Enfin, dans la troisième, je montrerai que la formule de constitution proposée pour l'acide campholique par M. Friedel [2], qui en fait un composé possédant à la fois les fonctions d'alcool et d'acétone, est mieux d'accord avec les faits qu'une formule qui en ferait un acide proprement dit.

Ce travail m'a été inspiré par M. Friedel, auquel j'exprime ici ma profonde reconnaissance pour ses bienveillants conseils et ses encouragements qui ont soutenu mes efforts.

PREMIÈRE PARTIE.

I. — Préparation de l'acide campholique.

J'ai dit plus haut que les procédés de préparation de l'acide campholique proposés par Delalande, M. Kachler, M. Malin donnaient de très mauvais rendements. Plus tard, M. de Montgolfier indiqua le procédé suivant, qui

(1) Errera, *Gazzetta chimica italiana,* mars et novembre 1892.

(2) Friedel, 2e *Supplément du Dictionnaire de Chimie de Wurtz,* t. II, p. 872.

lui fournit un rendement de 10 pour 100 du camphre traité. Comme c'est ce procédé modifié que j'ai employé, je le décrirai avec détail :

On chauffe en tubes scellés au bain-marie 20^{gr} de camphre, 1^{gr},50 de sodium et de la benzine en quantité suffisante jusqu'à dissolution complète du sodium.

On chasse la benzine par distillation dans le vide et le tube scellé de nouveau est chauffé à 280°. Au bout de vingt-quatre heures, on ouvre le tube et l'on broie son contenu dans l'eau. On filtre pour séparer le mélange de camphre et de bornéol inaltérés, et dans la solution alcaline, on ajoute un acide en excès. Le précipité obtenu est purifié par distillation et plusieurs cristallisations successives dans l'alcool étendu.

En mars 1892, M. Errera (*loc. cit.*) publia une modification du procédé de M. de Montgolfier, qui consiste à agiter avec de l'éther la solution obtenue dans le traitement par l'eau du produit chauffé à 280°, puis à précipiter par l'acide chlorhydrique la solution ainsi lavée. Le précipité est alors distillé à la vapeur d'eau : on obtient ainsi l'acide campholique imprégné d'une matière huileuse, dont on le sépare par essorage. On achève la purification par des cristallisations répétées dans l'alcool. L'auteur accuse un rendement de 20 pour 100 du camphre traité.

Quand j'ai entrepris ce travail, ce procédé n'était pas publié et j'étais arrivé, avant sa publication, au procédé qui va suivre et qui me donne un rendement de 20 à 25 pour 100. Depuis, j'ai essayé le procédé de M. Errera et j'ai pu constater qu'on obtient à grand'peine le rendement indiqué et qu'il faut distiller une énorme quantité d'eau si l'on veut avoir une quantité un peu notable d'acide campholique.

Voici le procédé auquel je me suis arrêté :

On met dans un ballon 500^{gr} de camphre, 40^{gr} de so-

dium, 500gr de xylène du commerce. Le ballon est mis en communication avec un réfrigérant à reflux. On chauffe à feu nu et l'on arrête le feu dès que la réaction commence. Elle se fait alors d'elle-même et s'emballe presque toujours; aussi est-il nécessaire d'adapter à l'extrémité supérieure du réfrigérant un tube qui amènera dans un flacon le liquide projeté. Il est plus avantageux d'employer ce dispositif que d'ajouter le sodium en plusieurs fois par petits fragments qui entraînent avec eux un peu d'air, ce qui abaisse le rendement. Quand la réaction s'est calmée, on chauffe jusqu'à dissolution complète du sodium; puis, on retourne le réfrigérant et l'on distille dans le vide en chauffant peu à peu au bain d'huile jusqu'à 200°. Le ballon est ensuite abandonné au refroidissement après avoir été fermé. On le brise alors et l'on verse son contenu dans un autoclave ou dans des tubes qu'on scellera à la lampe. On peut remplir ces tubes en les bourrant jusqu'à l'orifice et en opérant le plus rapidement possible pour empêcher l'oxydation au contact de l'air. Chaque tube peut ainsi contenir de 50gr à 60gr de matière. On les chauffe alors à 280°-290° au bain d'huile pendant vingt-quatre heures. A l'ouverture, on constate qu'il y a peu de pression; la matière visqueuse qu'ils renferment est jetée dans l'eau chaude, où elle se désagrège. On obtient ainsi une solution brune surnagée d'un liquide noirâtre qu'on sépare par décantation. La solution aqueuse est alors additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'on constate un dégagement d'acide carbonique. A ce moment, la solution est à peine alcaline à la phtaléine du phénol. Il se sépare une matière visqueuse jaune brune qui surnage et qu'on enlève; le liquide inférieur est alors un peu trouble, mais peu coloré. On le soumet à un courant d'acide carbonique qui précipite d'abord un peu de matière visqueuse, puis de l'acide campholique de plus en plus pur. Cette

précipitation s'effectue beaucoup plus rapidement, si l'on refroidit avec de la glace.

La matière visqueuse est dissoute dans la soude; la solution obtenue, traitée de même successivement par l'acide chlorhydrique, puis par l'acide carbonique, donne une nouvelle quantité d'acide campholique. Celui-ci est presque blanc, cristallin, et deux cristallisations dans l'alcool à 80° le donnent pur.

M. de Montgolfier attribue la formation de l'acide campholique à la réaction du camphre sur le bornéol sodé d'après l'équation :

$$C^{10}H^{16}O + C^{10}H^{17}NaO = C^{10}H^{17}NaO^{2} + C^{10}H^{16}$$

(ou un polymère),

Ce savant signale, en effet, dans les produits de la réaction, avec l'acide campholique, un corps bouillant au-dessus de 250°, qui présente l'odeur des carbures colophéniques.

J'ai cherché à isoler ce corps sans y parvenir.

II. — Propriétés.

Comme les divers auteurs donnent, pour les propriétés physiques de l'acide campholique, des nombres différents, j'ai vérifié ces nombres et j'ai trouvé que l'acide campholique pur fond à 106°, comme l'indique M. de Montgolfier.

Il bout à 255° sous la pression 758mm.

Son pouvoir rotatoire est, à 15°, $\alpha_D = +49°,8$ (une molécule par litre d'alcool). J'ai cherché à faire varier ce pouvoir rotatoire et à obtenir sur l'acide campholique des modifications analogues à celles que l'on obtient par l'action de la chaleur sur l'acide camphorique. L'acide campholique a donc été chauffé à 200°, en tubes scellés,

avec de l'eau seule ou acidulée d'acide chlorhydrique ou encore avec cet acide saturé à 0°. Les durées de chauffe ont varié de vingt-quatre heures à huit jours. Après la chauffe, le contenu des tubes était purifié par cristallisation dans l'alcool et l'on examinait au polarimètre les diverses fractions de la cristallisation. On n'a jamais observé un pouvoir rotatoire inférieur à + 46°,5.

On voit que l'acide campholique se comporte comme le camphre et non comme l'acide camphorique.

La solubilité de l'acide campholique a été déterminée par voie alcalimétrique en se servant de la phtaléine du phénol comme indicateur. J'ai trouvé qu'à 19°, 1 litre d'eau dissolvait $0^{gr},16$ d'acide campholique.

Il est un peu plus soluble dans les campholates alcalins.

Action de l'acide campholique sur les réactifs colorés.

L'acide campholique vire au rouge vineux le tournesol bleu et si, dans une dissolution d'un campholate alcalin, on verse un acide, on voit la couleur du tournesol passer entre toutes les teintes intermédiaires entre le bleu et le rouge pelure d'oignon. Le virage se fait, au contraire, très nettement, si l'on emploie la phtaléine du phénol.

Il ne vire pas l'orangé III de Poirier, de telle sorte que si l'on additionne de ce réactif la dissolution d'un équivalent de campholate alcalin, et si l'on y verse de l'acide sulfurique titré, la coloration rose apparaît exactement quand on a employé un équivalent d'acide sulfurique.

Action de l'acide carbonique sur les dissolutions de campholates alcalins.

L'acide carbonique déplace l'acide campholique de ses dissolutions alcalines. Cette précipitation est facilitée par

une température basse et surtout si l'on augmente la pression dans le vase où a lieu la précipitation. Pour que celle-ci soit complète à la température ordinaire, il faut prolonger quelque temps le courant gazeux. Si, après avoir précipité par l'acide carbonique l'acide d'un campholate alcalin, on abandonne la liqueur à elle-même en présence du précipité, celui-ci se redissout entièrement au bout d'un temps suffisant.

Nous avons vu plus haut que cette action de l'acide carbonique a été utilisée pour la purification de l'acide campholique.

Action des acides chlorhydrique et bromhydrique sur l'acide campholique.

L'acide campholique se comporte comme un acide saturé à l'égard des acides chlorhydrique et bromhydrique.

Chauffé à 200° pendant dix heures avec deux fois son poids d'une solution saturée à 0° d'acide chlorhydrique, il est à peine altéré. Il se forme seulement une très petite quantité d'un carbure qui paraît être du campholène. En même temps, il s'est produit un peu d'oxyde de carbone qui a été caractérisé par sa combustion avec une flamme bleue.

Il reste de même à peu près inaltéré si on le chauffe à 250° en y faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec, ou bien encore en le chauffant à 200° pendant douze heures, en tubes scellés, avec du charbon saturé à 0° de gaz chlorhydrique.

L'acide bromhydrique saturé à 0°, chauffé à 200°, pendant dix heures avec l'acide campholique, le transforme aussi en partie en un carbure qui bout entre 132°-135° et qui possède l'odeur du campholène. L'analyse démontre que c'est bien en effet ce carbure.

Matière employée	0,2670
Acide carbonique	0,8535
Eau	0,2780

soit, en centièmes,

		Théorie pour C^9H^{16}.
C	87,15	87,10
H	11,55	12,90

Il s'est produit en même temps de l'oxyde de carbone qu'on a caractérisé en l'absorbant par une solution de chlorure cuivreux ammoniacal.

Action de l'acide iodhydrique sur l'acide campholique. Formation de dérivés hydrogénés du pseudocumène et du mésitylène.

Pensant que l'action de l'acide iodhydrique pourrait me donner d'utiles indications sur sa constitution, j'ai chauffé pendant dix heures, en tubes scellés, 120gr d'acide campholique avec 240cc d'une solution d'acide iodhydrique de densité égale à 2. Au bout de ce temps, les tubes renferment deux couches dont la supérieure jaune rougeâtre et l'inférieure tout à fait noire. A l'ouverture des tubes, il y a une forte pression due à de l'oxyde de carbone brûlant avec une flamme bleue en donnant de l'acide carbonique et absorbable par la solution de chlorure cuivreux ammoniacal. On constate aussi la présence dans les tubes d'une petite quantité d'acide carbonique blanchissant l'eau de chaux.

Le contenu des tubes est réuni ; on décante la couche supérieure, on l'agite avec une dissolution de potasse en excès qui la décolore. On la lave à l'eau et on la dessèche sur le chlorure de calcium fondu. Le liquide incolore

ainsi obtenu pèse 100gr. On le soumet à la distillation au tube Le Bel-Henninger à cinq boules : il commence à bouillir à 134° et passe presque sans résidu jusqu'à 160°. La plus grande partie passe entre 138° et 142°. Toutes les portions recueillies sont légèrement colorées par de l'iode même, si, avant la rectification, on a eu le soin de faire bouillir le produit brut avec la potasse alcoolique. Aussi les autres distillations sont-elles faites en présence du sodium. A partir de la quatrième rectification au tube Le Bel, on n'observe plus de variations sensibles dans les poids des diverses portions recueillies dans deux distillations successives et l'on recueille :

de 130°-134°	8gr
134-138	24
138-142	22
142-146	18
146-150	12
150-	12

J'essayai alors l'action de l'acide sulfurique fumant sur les diverses fractions, et j'observai que les fractions qui bouillaient le plus haut étaient absorbées en plus grande quantité que celles bouillant plus bas; c'est ainsi que la fraction 146°-150° fut presque totalement absorbée par l'acide sulfurique fumant, tandis que les fractions 130°-134° et 134°-138° ne furent pas diminuées d'une manière sensible. Chacune des fractions fut donc agitée avec deux fois son poids d'acide sulfurique fumant pendant six heures. Au bout de ce temps, l'absorption m'a semblé prendre fin. La solution sulfurique fut mise de côté pour être examinée ultérieurement et le carbure surnageant fut lavé, séché et soumis à une nouvelle série de distillations fractionnées.

On obtint ainsi à la cinquième :

de 128°-130°	5gr
130-132	3
132-134	9
134-136	9
136-138	11
138-140	8
140-142	4
142-	7

Les portions 134°-136° et 136°-138° donnèrent à l'analyse les chiffres suivants :

	134°-136°.		136°-138°.	
	I.	II.	I.	II.
Matière employée...	0,2707	0,2722	0,2397	0,2435
Acide carbonique...	0,8487	0,8585	0,7607	0,7712
Eau	0,3537	0,3475	0,3152	0,3092

soit, en centièmes,

	I.	II.	I.	II.
C......	85,50	86	86,54	86,38
H......	14,52	14,01	14,61	14,11

Les chiffres calculés pour les formules C^8H^{16}, C^9H^{18}, $C^{10}H^{20}$ sont :

C	85,71
H	14,29

La portion 134°-138° répondait donc à l'une de ces formules. Il fallait choisir entre les trois, et d'abord il était probable que la dernière, $C^{10}H^{20}$, ne pouvait s'appliquer à cause du départ d'oxyde de carbone observé dans l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide campholique. La den-

sité de vapeur pouvait me fournir d'utiles indications; elle a été prise par la méthode de V. Meyer dans la vapeur d'aniline.

Matière employée........................	0,148
Volume de l'air recueilli....................	28cc,2
Pression atmosphérique (corr.).............	751mm,6
Température à laquelle la lecture a été faite..	18°

Densité trouvée.	Densité calculée.		
	C^9H^{16}.	C^9H^{18}.	$C^{10}H^{20}$.
4,37	3,88	4,36	4,85

On voit que la densité de vapeur trouvée concorde avec la formule C^9H^{18}.

Afin d'avoir une autre preuve de l'exactitude de cette hypothèse, j'ai préparé un dérivé chloré de ce carbure bouillant de 134° à 138°.

J'ai fait arriver bulle à bulle du chlore sec dans 23gr du carbure 134°-138° additionné d'une trace d'iode et exposé au soleil. L'attaque eut lieu immédiatement avec formation d'acide chlorhydrique et grand dégagement de chaleur. Pour modérer la réaction, le flacon fut alors plongé dans l'eau glacée. Quand son poids fut augmenté d'une quantité équivalant à la fixation d'un atome de chlore, j'ai mis fin à l'expérience.

Le carbure fut alors agité avec une solution faible de soude, puis lavé à l'eau et séché sur le chlorure de calcium. On le soumit ensuite à la distillation fractionnée. A la première distillation, il passa entre 155° et 235°, dont trois cinquièmes entre 175° et 215°; il resta un résidu noir épais. La sixième rectification fournit :

de 186°-189°........................	gr 0,80
189-192........................	2,30
192-195........................	0,80

La portion 189°-192°, analysée, a donné les résultats suivants :

Combustion.

Matière employée..................	0,2385
Acide carbonique..................	0,5860
Eau..................	0,2560

Dosage du chlore.

Matière employée..................	0,4155
Chlorure d'argent..................	0,3620

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{17}Cl$.
C..................	67	67,29
H..................	10,73	10,59
Cl..................	21,55	22,12

Cette analyse montre que le dérivé chloré a bien pour formule $C^9H^{17}Cl$ et par là même que le carbure dont il dérive est bien le carbure C^9H^{18}.

La suite montrera qu'il est identique à l'hexahydro-mésitylène que M. Baeyer a préparé en chauffant le mésitylène avec l'iodure de phosphorium à 280° (¹).

Ce carbure est incolore, son odeur est analogue à celle du pétrole, sa densité à 4° est 0,7867.

A froid, le brome est sans action sur lui ; à chaud, il s'y combine avec dégagement d'acide bromhydrique.

L'acide sulfurique fumant ne l'attaque qu'à chaud et très lentement avec dégagement d'acide sulfureux.

L'acide azotique étendu de deux volumes d'eau ne l'attaque pas à l'ébullition. En tube scellé à 120°-125°, l'oxydation se fait lentement. Il en est de même lorsqu'on chauffe le carbure à l'ébullition avec l'acide azotique ordinaire. Aucun de ces essais ne m'a permis de retirer un corps défini du produit très acide, épais, jaune que

(¹) Baeyer, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLV, p. 273.

fournissent ces oxydations. Ce produit se forme d'ailleurs en très petite quantité, la plus grande partie du carbure étant totalement brûlée.

Le bichromate de potasse en solution sulfurique n'attaque pas le carbure à froid. A chaud, celui-ci est complètement brûlé.

L'acide nitrique fumant n'attaque pas le carbure à froid; mais, vers 50° ou 60°, il se dissout peu à peu avec dégagement de vapeurs nitreuses et formation d'une très petite quantité d'un corps cristallisé que fournit en plus grande abondance l'action d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique fumant.

Action du mélange d'acides nitrique et sulfurique fumants sur le carbure C^9H^{18}. Formation de trinitromésitylène.

J'ai chauffé, à 50° ou 60°, 10^{gr} de ce carbure avec 120^{cc} d'acide sulfurique fumant et 60^{cc} d'acide nitrique fumant. Il se dégage peu à peu des vapeurs nitreuses, le carbure diminue lentement et, après trois jours de chauffe, on voit quelques petits cristaux nager entre le carbure et l'acide. On continue à chauffer jusqu'à disparition à peu près complète du carbure, ce qui demande six fois vingt-quatre heures. On recueille sur du coton de verre, au moyen de la trompe, les petits cristaux formés, on les lave avec une solution de soude, puis à l'eau et on les fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool absolu bouillant. Ils cristallisent en fines aiguilles presque insolubles à froid, peu solubles à chaud dans l'alcool, assez solubles dans la benzine et l'éther de pétrole. Ils fondent à 230°-232°.

L'analyse fournit les résultats suivants :

Combustion.

Matière employée	0,2810
Acide carbonique	0,5370
Eau	0,1105

Dosage de l'azote.

Matière employée	0,258
Volume d'azote recueilli	$45^{cc},3$
Hauteur barométrique (corr.)	742,6
Température à laquelle la lecture a été faite	20°

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^9Az^3O^6$.
C	52,12	52,17
H	4,38	4,34
Az	20,12	20,29

Cette analyse montre que le corps obtenu dans la nitratation du carbure C^9H^{18} est le trinitromésitylène, qui fond en effet à 232° (¹).

Nous avons vu que le carbure C^9H^{18} bouillait de 134°-138°; or le point d'ébullition donné par M. Baeyer pour l'hexahydromésitylène est 135°-138°. Ces deux carbures sont donc identiques.

La portion 138°-142° qui passait à la distillation après cet hydrocarbure a été chauffée de même avec le mélange d'acide sulfurique fumant et d'acide nitrique fumant.

La réaction se fait plus rapidement qu'avec la portion 134°-138°. On obtient, comme dans ce cas, une matière cristalline qui, après lavage et cristallisation dans l'alcool, fournit de fines aiguilles fondant à 220°. Par cristallisations fractionnées dans l'alcool bouillant, on a pu séparer une petite quantité de cristaux fondant à 230°-232° comme le trinitromésitylène. Les parties les plus solubles dans l'alcool ont été fractionnées de nouveau et l'on a pu séparer quelques petits cristaux, insolubles dans les alcalis, renfermant de l'azote et fondant à 186°-190°. La faible quantité de matière obtenue ne m'a pas

(¹) Fittig, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXLI, p. 134.

permis de pousser plus loin les fractionnements. Il est probable que ces cristaux fondant à 186°-190° sont en grande partie formés de trinitropseudocumène qui fond à 185°. Il semble donc que cette portion 138°-142° renferme de l'hexahydropseudocumène en même temps que l'hexahydromésitylène. Cette hypothèse est appuyée par le fait que nous allons trouver de l'acide pseudocumène-sulfonique dans l'acide sulfurique qui a servi à purifier notre carbure C^9H^{18}.

Examen de la solution sulfurique. — L'acide sulfurique provenant du traitement du carbure brut résultant de l'action de l'acide iohydrique sur le campholène est fortement coloré en noir. On l'étend de beaucoup d'eau et l'on filtre. La solution est verte. On la neutralise à chaud par le carbonate de baryte et l'on filtre de nouveau. La solution ainsi obtenue est jaune rougeâtre. On l'évapore aux trois quarts, on l'additionne d'un peu plus d'acide sulfurique qu'il n'est nécessaire pour précipiter toute la baryte et l'on filtre. On l'évapore ensuite à la température ordinaire dans le vide sec. Il se forme des cristaux volumineux et colorés assez fortement en jaune noirâtre. Ils fondent à 82°-100°. On les essore, on les fait cristalliser de nouveau dans l'eau additionnée de $\frac{1}{10}$ d'acide sulfurique et il se forme, soit par refroidissement de la solution chaude, soit par évaporation dans le vide sec, de volumineux cristaux cubiques qu'une nouvelle cristallisation fournit tout à fait incolores.

Ils fondent alors à 111°-112°, sont très solubles dans l'eau, beaucoup moins solubles dans l'eau additionnée d'acide sulfurique.

L'eau bromée précipite leur solution.

Ce sont les caractères de l'acide pseudocumène sulfonique à la composition duquel ils correspondent.

Combustion.

	I.	II
Matière employée séchée à 100°...	0,3180	0,3065
Acide carbonique..............	0,5285	0,5135
Eau..........................	0,1960	0,1875

Dosage du soufre.

Matière séchée à 100°....................	0,9050
Sulfate de baryte recueilli................	0,6095

soit, en centièmes,

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^9H^{12}SO^3 + 2H^2O$.
C..........	45,32	45,70	45,76
H..........	6,85	6,70	6,78
S...........	13,10	»	13,56

En résumé, l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide campholique donne naissance au pseudocumène, qui est en effet absorbable par l'acide sulfurique fumant avec formation d'acide pseudocumène sulfonique, et aussi sans doute aux hydrures de cet hydrocarbure.

Elle donne aussi naissance à l'hexahydromésitylène, que j'ai pu isoler comme j'ai dit plus haut.

Action de l'acide sulfurique sur l'acide campholique.

Walter a montré (¹) que l'action de l'acide sulfurique sur l'acide camphorique donne naissance à l'acide sulfocamphorique $C^9H^{16}SO^6 + 2H^2O$. J'espérais obtenir un acide analogue avec l'acide campholique. Il n'en a rien été.

L'acide campholique se dissout dans l'acide sulfurique ordinaire en donnant une solution à peine jaune qui,

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. IX p. 177.

versée dans l'eau, redonne l'acide campholique inaltéré. Si on l'abandonne à elle-même pendant quelque temps, on la voit se colorer peu à peu tandis qu'il se dégage de l'acide sulfureux. Une solution ainsi abandonnée pendant six mois a donné les mêmes produits que ceux obtenus dans l'action de l'acide sulfurique de Nordhausen. Si l'on chauffe la solution sulfurique, il se dégage en abondance de l'acide sulfureux et de l'oxyde de carbone et il se produit une matière résineuse noire.

L'acide sulfurique de Nordhausen dissout l'acide campholique avec dégagement de chaleur et production d'acide sulfureux et d'oxyde de carbone. Si l'on ne modère pas la réaction, on obtient le même produit résineux que plus haut. Il n'en est plus de même si l'on opère comme il suit :

On dissout 60^{gr} d'acide campholique dans 120^{gr} d'acide sulfurique ordinaire et l'on ajoute peu à peu la solution refroidie à 0° à 240^{gr} d'acide sulfurique de Nordhausen également refroidi. On met ainsi trois heures à effectuer le mélange en agitant constamment. Le dégagement d'acide sulfureux et d'oxyde de carbone, très abondant au début de l'expérience, se ralentit vers la fin. On abandonne le mélange à la température ordinaire jusqu'au lendemain. Il est alors brun rougeâtre. On le verse dans deux litres d'eau glacée en agitant. La solution verte ainsi obtenue est surnagée d'un liquide oléagineux vert noirâtre qu'on sépare, qu'on dessèche sur le chlorure de calcium et qu'on distille dans le vide. La plus grande partie passe entre 165° et 175°. Cette portion, redistillée deux fois dans le vide sur le sodium, donne 5^{gr} d'un liquide jaune oléagineux bouillant entre 166° et 170° sous 3^{cm} de mercure auquel l'analyse assigne la formule $(C^9H^{16})^n$.

Matière employée...............	0,2830
Acide carbonique................	0,9022
Eau..........................	0,3335

soit, en centièmes,

		Théorie pour $(C^9H^{16})^n$.
C................	86,95	87,10
H................	13,10	12,90

Ce carbure a pour densité, à 0°, 0,9001; il s'oxyde rapidement à l'air en se résinifiant.

Nous verrons plus loin que le dicampholène $(C^9H^{16})^2$, obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le campholène, a pour densité 0,8993, qu'il bout à 165°-168° sous 3cm de mercure, et qu'il se résinifie à l'air. L'identité des deux carbures ne semble pas douteuse.

La solution aqueuse verte qui était surnagée par ce carbure a été saturée par le carbonate de plomb, puis filtrée et précipitée par l'hydrogène sulfuré. Elle abandonne à l'évaporation un résidu insignifiant.

III. — Sels de l'acide campholique.

L'acide campholique forme avec les bases des sels bien cristallisés qui n'ont pas encore été étudiés d'une manière complète. M. Kachler (1) en a préparé quelques-uns par double décomposition, au moyen de la solution ammoniacale d'acide campholique. Il ne les a pas fait cristalliser et ne les a pas analysés.

Campholate d'ammoniaque. — M. Kachler a décrit un campholate d'ammoniaque soluble dans l'eau, cristallisé en rayons, qui se déposerait quand on évapore sa solution à la température ordinaire. Or, quand on abandonne à l'évaporation spontanée une solution ammoniacale d'acide campholique, il se forme à la surface une croûte de matière cristalline qui fond à 105°, est insoluble

(1) Kachler, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXII, p. 259.

dans l'eau et ne renferme pas d'ammoniaque. C'est de l'acide campholique. La solution émet cependant des vapeurs alcalines jusqu'à la fin de l'évaporation.

Pour l'obtenir, il faut faire passer un courant de gaz ammoniac sec dans une solution éthérée d'acide campholique. Il se dépose alors une poudre blanche qui a la composition du campholate d'ammoniaque $C^{10}H^{17}(AzH^4)O^2$. Pour doser l'ammoniaque dans ce sel, je l'ai dissous dans l'eau additionnée d'orangé III de Poirier, qui n'est pas influencé par l'acide campholique. On peut alors faire un titrage alcalimétrique sans se préoccuper de cet acide.

ANALYSE.

Matière employée	0,6715
AzH^3 trouvé	0,0605

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{10}H^{17}(AzH^4)O^2$.
AzH^3	9,01	9,10

Le campholate d'ammoniaque perd rapidement son ammoniaque à la température ordinaire. Ainsi, au bout de quarante-huit heures d'exposition au-dessus de l'acide sulfurique, il ne renferme plus que 6,68 pour 100 d'ammoniaque (en AzH^3). La théorie demande 9,10 pour 100 pour le sel $C^{10}H^{17}(AzH^4)O^2$. Après un mois, toute l'ammoniaque a disparu.

Campholate de potasse. — Ce sel a été décrit par Malin [1], qui n'a pas déterminé son hydratation. Cristallisé de sa solution aqueuse, il se présente en petits feuillets très solubles dans l'eau et qui s'effleurissent quand on les garde dans l'air sec. Ils correspondent à la

[1] MALIN, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXLV, p. 201.

formule $C^{10}H^{17}KO^2 + 2H^2O$, ainsi que le montre l'analyse :

Sel essoré entre des doubles de papier à filtre	1,872
Sel desséché à 100°	1,595

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{10}H^{17}KO^2 + 2H^2O$.
Eau	14,80	14,75

Le potassium a été dosé par un titrage alcalimétrique.

ANALYSE.

Matière séchée à 100°	1,551
Potassium trouvé	0,290

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{10}H^{17}KO^2$.
K	18,69	18,75

Campholate de soude. — Il a été décrit par M. Kachler, qui ne l'a pas analysé. Il cristallise en lamelles d'aspect nacré beaucoup moins solubles que le sel de potasse. Il répond à la formule $C^{10}H^{17}NaO^2 + 5H^2O$, comme le montre l'analyse :

Sel essoré entre des doubles de papier à filtre	1,740
Sel desséché à 100°	1,176

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{10}H^{17}NaO^2 + 5H^2O$.
Eau	32,40	31,92

ANALYSE.

Matière séchée à 100°	0,6775
Sodium trouvé	0,809

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{10}H^{17}NaO^2$.
Na	11,94	11,98

Campholate de baryte. — Ce sel a été préparé par double décomposition avec le campholate de soude et l'azotate de baryte. Le précipité obtenu a été dissous dans l'eau après lavage et la solution a été abandonnée à l'évaporation spontanée. Il se dépose peu à peu des feuillets minces d'aspect micacé ayant 3 molécules d'eau de cristallisation.

Sel séché à l'air	2,7665
Sel séché à 110°	2,5090

soit, en centièmes,

		Théorie pour $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{17}O\\C^{10}H^{17}O\end{matrix}\right\rangle Ba + 3H^2O$.
Eau	9,31	10,20

Ce sel est très peu soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans l'alcool étendu.

Le baryum a été dosé à l'état de carbonate de baryte par calcination du sel.

ANALYSE.

Matière séchée à 100°	0,954
Carbonate de baryte trouvé	0,393

soit, en centièmes,

		Théorie pour $(C^{10}H^{17}O^2)^2Ba$.
Ba	28,21	28,84

Campholate de strontiane. — On l'obtient à l'état de poudre cristalline en précipitant une solution bouillante d'azotate de strontiane par une solution également bouillante de campholate de soude. Il cristallise anhydre de l'alcool à 80°, dans lequel il est plus soluble que dans l'eau. Celle-ci en dissout beaucoup plus à froid qu'à chaud.

ANALYSE.

Matière séchée à 100°	1,0100
Carbonate de strontiane trouvé	0,3455

soit, en centièmes,

		Théorie pour $(C^{10}H^{17}O^2)^2Sr$.
Sr	20,19	20,56

Campholate de chaux. — Il a été obtenu par double décomposition des solutions bouillantes de campholate de soude et de chlorure de calcium. Il est alors grenu, cristallin. Il est plus soluble à froid qu'à chaud. Sa solution aqueuse, abandonnée à l'évaporation spontanée, le laisse déposer en larges feuillets d'aspect micacé qui sont anhydres.

ANALYSE.

Matière séchée à 100°	1,2520
Carbonate de chaux trouvé	0,3265

soit, en centièmes,

		Théorie pour $(C^{10}H^{17}O^2)^2Ca$.
Ca	10,43	10,58

Campholate de magnésie. — Préparé par double décomposition, il se présente sous l'aspect d'un précipité alcalin, nacré, aussi soluble à froid qu'à chaud. Il cristallise anhydre de l'alcool à 40°, dans lequel il est beaucoup plus soluble que dans l'eau.

ANALYSE.

Matière séchée à 100°	1,512
Magnésie trouvée	0,161

soit, en centièmes,

		Théorie pour $(C^{10}H^{17}O^{2})^{2}Mg$.
Mg	6,38	6,62

Campholate de zinc. — Le précipité obtenu en mélangeant une dissolution de campholate de soude avec une dissolution de sulfate de zinc est lavé à l'eau, puis dissous dans l'éther. Celui-ci abandonne à l'évaporation des tables incolores transparentes ayant la forme de triangles équilatéraux. Ces cristaux ne s'effleurissent pas à l'air, ils sont complètement insolubles dans l'eau et dans l'alcool.

ANALYSE.

Matière séchée à 100°	1,233
Oxyde de zinc trouvé	0,246

soit, en centièmes,

		Théorie pour $(C^{10}H^{17}O^{2})^{2}Zn$.
Zn	16,05	16,33

Campholate de cuivre. — Le précipité vert tendre obtenu par double décomposition du campholate de soude par le sulfate de cuivre est lavé à l'eau et dissous dans l'éther. La dissolution verte abandonne à l'évaporation spontanée de longs cristaux vert foncé transparents, qui, à l'air, deviennent opaques et friables en perdant de l'éther. Quand ils sont transparents, ils renferment une molécule d'éther de cristallisation, comme le montre l'analyse.

Cristaux essorés aussitôt après être sortis du cristallisoir...........	0,440
Perte d'éther après quarante-huit heures d'exposition à l'air, les cristaux étant devenus opaques..	0,072

soit, en centièmes,

		Théorie pour $(C^{10}H^{17}O^2)^2Cu + C^4H^{10}O$.
Éther..........	16,3	15,6

ANALYSE.

Cristaux transparents essorés......	0,2786
Acide carbonique................	0,6201
Eau............................	0,2382

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Théorie pour $(C^{10}H^{17}O^2)^2Cu + C^4H^{10}O$.
C................	60,70	60,56
H................	9,50	9,25

Combustion.

Cristaux desséchés à 100°.........	0,251
Acide carbonique................	0,548
Eau............................	0,192

Dosage du cuivre.

Cristaux séchés à 100°............	1,322
CuO trouvé......................	0,259

soit, en centièmes,

		Théorie pour $(C^{10}H^{17}O^2)^2Cu$.
C................	59,54	59,85
H................	8,50	8,47
Cu...............	15,62	15,97

Le campholate de cuivre est complètement insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Campholate de nickel. — Le campholate de nickel, préparé comme le campholate de cuivre, est, comme lui, insoluble dans l'eau et l'alcool. La solution éthérée, d'un beau vert, abandonne une masse gommeuse verte qui peu à peu se prend en petits cristaux groupés autour d'un centre.

ANALYSE.

Matière séchée à 100°	1,831
NiO trouvé	0,342

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Théorie pour $(C^{10}H^{17}O^{2})^{2}Ni$.
Ni	14,69	14,86

Campholate de cobalt. — Comme le sel de nickel, il cristallise mal de sa solution éthérée, qui est d'un rouge violacé. Comme lui, il est complètement insoluble dans l'eau et l'alcool.

ANALYSE.

Matière séchée à 100°	1,583
$CoSO^{4}$ trouvé	0,604

soit, en centièmes,

		Théorie pour $(C^{10}H^{17}O^{2})^{2}Co$.
Co	14,52	14,86

Campholate d'argent. — Préparé par double décomposition, c'est un précipité blanc que l'eau dissout en très petite quantité. Cette dissolution l'abandonne par évapo ration spontanée en petites aiguilles qui se colorent à la umière.

ANALYSE.

Matière séchée à 100°	1,221
Ag trouvé	0,474

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{10}H^{17}AgO^{2}$.
Ag..............	38,82	38,99

IV. — Éthers de l'acide campholique.

M. Kachler (*loc. cit.*) a essayé vainement de préparer l'éther éthylique en saturant d'acide chlorhydrique gazeux une solution alcoolique d'acide campholique. L'éthérification n'a pas lieu, en effet, dans ces conditions, même au bout de huit jours de contact en tubes scellés, si l'on opère à la température ordinaire. Il se fait au contraire une petite quantité d'éther campholique, si l'on chauffe le mélange pendant quelques heures, au bain-marie, en tubes scellés.

Les recherches de Menchoutkine ([1]) ont montré que la vitesse et la limite d'éthérification des acides pouvaient servir à décider si le carboxyle d'un acide était lié à un carbone primaire, secondaire ou tertiaire. J'ai donc déterminé ces deux constantes en opérant comme l'indique ce savant.

Vitesse d'éthérification de l'acide campholique. — J'ai mis dans un tube, que j'ai ensuite scellé à la lampe, pour 1 molécule d'acide campholique, 1 molécule d'alcool isobutylique et j'ai chauffé pendant une heure à 155°. Après avoir ouvert le tube, j'ai dosé l'acide campholique inaltéré avec une solution titrée de soude, en me servant de la phtaléine du phénol comme indicateur. Voici le résultat des expériences :

Alcool isobutylique employé.......	1^gr,636
Acide campholique employé.......	3,758
Acide campholique inaltéré........	3,755
Vitesse d'éthérification.....................	0,08

([1]) *Journal de la Société chimique russe*, t. XIII, p. 573.

D'autres opérations, effectuées dans les mêmes conditions, ont donné des vitesses variant de 0 à 0,10.

Or, on sait que les vitesses d'éthérification des acides les plus faibles varient entre 3 et 8.

Limite d'éthérification. — On a chauffé pendant 480 heures à 155°-170°, en tubes scellés, un mélange de 1 molécule d'alcool isobutylique et 1 molécule d'acide campholique. Au bout de ce temps, le tube renferme un liquide huileux dans lequel nagent quelques gouttes d'eau.

L'acide campholique non altéré a été dosé comme plus haut. Voici les chiffres de l'expérience :

	gr
Alcool isobutylique..............	2,2092
Acide campholique employé......	5,0753
Acide campholique inaltéré.......	3,7000
Limite d'éthérification correspondante......	27,10

Or, les limites d'éthérification des acides les plus faibles oscillent entre 69 et 76.

On voit par là que, par sa vitesse et sa limite d'éthérification, l'acide campholique ne se comporte pas comme un acide véritable.

Saponification des éthers campholiques. — Les éthers de l'acide campholique se rapprochent, quant à leur saponification, des éthers alcooliques des phénols et des éthers mixtes, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas saponifiés dans les conditions ordinaires par les alcalis, et le sont au contraire par l'acide iodhydrique et l'acide chlorhydrique.

I. — Action de la potasse aqueuse sur le campholate d'éthyle.

On a mis dans un ballon 5^{gr} de campholate d'éthyle avec 10^{gr} de potasse caustique et 100^{gr} d'eau. On a fait bouillir à reflux pendant trois heures. Le liquide aqueux est alors surnagé d'une couche huileuse de campholate

d'éthyle, qu'on sépare; puis on filtre. La solution limpide obtenue ne fournit aucun précipité quand on y ajoute un excès d'acide chlorhydrique. Elle ne renferme donc pas de campholate de soude et, par conséquent, il n'y a pas eu saponification.

II. — Action de la potasse alcoolique.

On a mis à bouillir à reflux 2gr de campholate d'éthyle avec 2gr de potasse caustique et 20gr d'alcool absolu. Après deux heures et demie d'ébullition, on étend d'eau, qui trouble fortement la liqueur. On distille dans un courant de vapeur d'eau, pour enlever complètement l'alcool et l'éther campholique. La solution limpide qui reste dans la cornue ne donne aucun précipité quand on l'acidule avec l'acide chlorhydrique. Ici encore, la saponification a été nulle.

Mais si l'on chauffe le campholate d'éthyle, en tubes scellés à 150°, avec une solution alcoolique de potasse au dixième, ou bien avec de l'alcoolate de potasse, il y a saponification complète de l'éther si l'on prolonge assez la réaction.

III. — Action de l'acide chlorhydrique sur le campholate d'éthyle.

On a chauffé à 150°, pendant deux heures, dans un tube scellé à la lampe, 5gr d'éther campholique avec 10gr d'une solution saturée à 0° d'acide chlorhydrique. Le tube étant ouvert, on décante la couche huileuse qui surnage et on l'agite avec une solution chaude de potasse. Celle-ci, filtrée et acidulée d'acide chlorhydrique, donne un précipité d'acide campholique pesant 2gr,80. La saponification a été incomplète, car le poids d'acide campholique correspondant à 5gr de campholate d'éthyle est de 4gr,30.

IV. — Action de l'acide iodhydrique sur le campholate d'éthyle.

Le campholate d'éthyle a été mis dans un ballon fermé d'un bouchon muni de deux tubes dont l'un, plongeant jusqu'au fond, amènera l'acide iodhydrique, et dont l'autre est relié à un réfrigérant. On fait passer le courant gazeux et l'on constate qu'aucune réaction ne s'effectue à la température ordinaire. Le ballon est alors chauffé au bain-marie bouillant; la décomposition de l'éther campholique se fait rapidement dans ces conditions et il distille de l'iodure d'éthyle tandis que l'acide campholique reste dans le ballon.

Pour préparer les éthers campholiques qui n'avaient pas encore été obtenus, je me suis servi du chlorure de campholyle, qui résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide campholique.

Au contact des alcools, il s'échauffe et donne lieu à la formation des éthers correspondants suivant la réaction :

$$C^{10}H^{17}ClO + R.OH = HCl + C^{10}H^{17}RO^2.$$

Campholate de méthyle. — On met en contact, à froid, 10^{gr} de chlorure de campholyle et 5^{gr} d'alcool méthylique. Le mélange s'échauffe tout de suite, il se dégage de l'acide chlorhydrique et une violente réaction se produit; aussi est-il bon de refroidir le ballon qui renferme le mélange. Quand la réaction a cessé, on agite le produit avec une dissolution alcaline, on le lave à l'eau et on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu. Enfin on le distille.

On obtient ainsi un liquide incolore, d'odeur agréable, qui bout à 208°. Sa densité à 0° est 0,9723.

Il n'est pas saponifié par les alcalis. L'acide iodhydrique le décompose à chaud en acide campholique et alcool méthylique. Il répond à la formule $C^{10}H^{17}(CH^3)O^2$.

	gr
Matière employée	0,2650
Acide carbonique	0,6957
Eau	0,2612

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{11}H^{20}O^2$.
C	71,60	71,74
H	10,95	10,87

Campholate d'éthyle. — On le prépare comme le précédent. Son analyse a fourni les résultats suivants :

	gr
Matière employée	0,2040
Acide carbonique	0,5422
Eau	0,2070

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{12}H^{22}O^2$.
C	72,50	72,73
H	11,27	11,11

Le campholate d'éthyle est un liquide incolore d'odeur agréable, comme poivrée, de consistance huileuse.

Il ne se solidifie pas à — 20°, bout à 220°, sous la pression 759^{mm}, et à 106°-107° sous la pression 20^{mm}.

Sa densité à 0° est 0,9534.

Les alcalis ne le saponifient pas dans les conditions ordinaires. L'acide iodhydrique le décompose à chaud.

Campholate d'isopropyle. — On le prépare comme le précédent.

C'est un liquide incolore, de consistance huileuse.

Il ne se solidifie pas à — 20°, bout à 228° sous la pression ordinaire.

Sa densité à 0° est 0,9377.

Comme le précédent, il n'est pas saponifié par les alcalis, mais est décomposé par l'acide iodhydrique.

	gr
Matière employée	0,3250
Acide carbonique	0,8710
Eau	0,3224

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{10}H^{17}(C^3H^7)O^2$.
C	73,09	73,58
H	11,02	11,34

Campholate d'isobutyle. — Préparé comme le précédent.

C'est un liquide incolore, huileux, qui bout à 250°, sous la pression ordinaire.

Sa densité à 0° est 0,9365.

	gr
Matière employée	0,2004
Acide carbonique	0,5437
Eau	0,2028

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{10}H^{17}(C^4H^9)O^2$.
C	74,00	74,34
H	11,24	11,50

Campholate d'amyle. — C'est un liquide incolore, de consistance huileuse, qui bout à 263°-265° sous la pression ordinaire.

Sa densité à 0° est 0,9361.

	gr
Matière employée	0,2010
Acide carbonique	0,5505
Eau	0,2115

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{10}H^{17}(C^{4}H^{11})O^{2}$.
C	74,69	75,00
H	11,69	11,66

Campholate de phényle. — Il s'obtient en chauffant légèrement le mélange de chlorure de campholyle avec le phénol. On le purifie comme le campholate de méthyle, et l'on obtient un liquide sirupeux qui se solidifie dans la glace.

Il est incolore, présente l'aspect et un peu l'odeur du phénol.

Il fond à 20° et bout à 305°, sous la pression ordinaire.

	gr
Matière employée	0,2360
Acide carbonique	0,6735
Eau	0,1920

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{10}H^{17}(C^{6}H^{5})O^{2}$.
C	77,84	78,05
H	9,04	8,94

V. — Anhydride campholique $\begin{matrix} C^{10}H^{17}O \\ C^{10}H^{17}O \end{matrix}\!\!>\!O$.

Ce corps se prépare en faisant réagir l'anhydride acétique sur l'acide campholique.

On chauffe à reflux pendant une heure, au bain d'huile, 150gr d'acide campholique avec 120gr d'anhydride acétique, puis on distille l'anhydride non attaqué et l'acide acétique qui a pris naissance dans la déshydratation de l'acide campholique. On cesse la distillation quand le thermomètre, dont est muni l'appareil distillatoire, marque

240°. Le résidu est versé dans l'eau, où il se solidifie. On le lave d'abord avec une solution de soude caustique, puis à l'eau à plusieurs reprises, et on le fait cristalliser dans l'éther. Deux cristallisations suffisent pour obtenir le produit pur.

Il fournit alors à l'analyse les résultats suivants :

	I.	II.
	gr	gr
Matière employée....	0,2222	0,2022
Acide carbonique....	0,6090	0,5552
Eau................	0,2155	0,2027

soit, en centièmes,

	I.	II.	Théorie pour $C^{20}H^{34}O^{3}$.
C.........	74,73	74,87	74,53
H.........	10,77	11,10	10,56

Le poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique de M. Raoult.

Matière employée.....................	1^{gr},252
Acide acétique employé................	50^{gr}
Point de congélation de cet acide........	15°,94
Point de congélation de l'acide contenant la substance en solution..............	15°,63
Abaissement moléculaire................	0,31
Poids moléculaire correspondant........	315
Théorie pour $C^{20}H^{34}O^{3}$.................	322

Ces résultats et les propriétés de ce corps montrent, d'une manière évidente, qu'il est l'anhydride campholique

$$\begin{matrix} C^{10}H^{17}O \\ C^{10}H^{17}O \end{matrix} \Big> O.$$

Obtenu par cristallisation dans l'éther, il se présente en gros cristaux incolores. De l'alcool bouillant, il se dépose en fines aiguilles très solubles dans la benzine, le

chloroforme, le sulfure de carbone, l'acide acétique; complètement insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid.

Il fond à 56° et bout à 209°-210° sous la pression de 20mm de mercure.

Dissous à froid dans l'alcool, il se dépose inaltéré par évaporation spontanée; mais, si on le fait bouillir avec l'alcool absolu, il se transforme très lentement en campholate d'éthyle. Cette réaction n'est complète qu'au bout d'une ébullition très prolongée. Le campholate d'éthyle ainsi obtenu a été caractérisé par son odeur, son point d'ébullition et sa décomposition par l'acide chlorhydrique.

L'anhydride campholique, mis à bouillir avec une dissolution aqueuse de potasse, se dissout très lentement. La solution acidulée par l'acide chlorhydrique laisse alors précipiter de l'acide campholique.

La potasse alcoolique au dixième le dédouble à l'ébullition au bout de très peu de temps. On constate alors que la dissolution renferme du campholate de potasse et un peu de campholate d'éthyle.

L'anhydride campholique prend encore naissance, mais avec un plus mauvais rendement que par le procédé indiqué plus haut, lorsqu'on fait bouillir à reflux l'acide campholique sec avec le chlorure d'acétyle et qu'on distille.

Enfin il se forme également, si l'on chauffe au bain-marie pendant quelque temps le campholate d'argent avec le chlorure de campholyle. Le produit de l'opération est repris par l'éther; on filtre pour séparer le chlorure d'argent formé, on agite la solution éthérée avec une dissolution de soude, puis on la lave à l'eau. Enfin on l'évapore.

L'anhydride campholique a pris naissance dans la réaction

$$2C^{10}H^{17}ClO + Ag^2O = (C^{10}H^{17}O)^2O + 2AgCl.$$

VI. — AMIDE CAMPHOLIQUE : $C^{10}H^{17}O, AzH^2$.

L'anhydride campholique, chauffé à 100° en tube scellé avec une solution aqueuse d'ammoniaque saturée à 0°, donne l'amide campholique fondant à 79°-80°, déjà décrit par M. Errera (¹).

Cet amide est très difficilement saponifiable par les alcalis. Ainsi, après trois heures d'ébullition en présence de la potasse alcoolique au dixième, il ne s'est produit qu'une très petite quantité de campholate de potasse.

Les acides le saponifient au contraire avec facilité.

VII. — NITRILE CAMPHOLIQUE : $C^{10}H^{17}Az$.

Ce nitrile a été préparé par M. Errera (*loc. cit.*) qui l'a transformé ensuite en amine correspondante, la campholamine $C^{10}H^{19}AzH^2$; puis celle-ci lui a donné l'alcool campholique $C^{10}H^{20}O$ et le carbure incomplet correspondant $C^{10}H^{18}$.

VIII. — ANILIDE CAMPHOLIQUE : $C^{10}H^{17}O, HAzC^6H^5$.

L'anhydride campholique, chauffé à 100° avec l'aniline, donne naissance à l'anilide campholique, qui n'avait pas encore été préparé. On le purifie par cristallisation dans l'alcool. Il cristallise en longues aiguilles incolores fondant à 91°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone; insoluble dans l'eau.

Comme l'amide, il est très difficilement décomposé par les alcalis, facilement au contraire par les acides.

L'analyse a donné les chiffres suivants :

(¹) *Gazzetta chim. italiana*, mars 1893.

Combustion.

Matière employée...............	0,2230
Acide carbonique...............	0,6385
Eau.........................	0,1895

Dosage de l'azote.

Matière employée.......................	$0^{gr},435$
Volume de l'azote recueilli..............	$20^{cc},2$
Hauteur barométrique corrigée..........	755^{mm}
Température à laquelle la lecture a été faite.	11°

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{16}H^{23}AzO$.
C................	78,09	78,37
H................	9,44	9,38
Az...............	5,72	5,67

IX. — Hydrazide campholique : $C^{10}H^{17}O,HAz-AzHC^{6}H^{5}$.

Il résulte de l'action de la phénylhydrazine sur l'anhydride campholique.

Pour le préparer, on chauffe au bain-marie bouillant $5^{gr},30$ d'anhydride campholique avec $3^{gr},50$ de phénylhydrazine. Le mélange se liquéfie d'abord, puis, au bout de quelques instants, il se prend en masse. On chauffe une heure pour compléter la réaction, puis on dissout le produit dans l'alcool bouillant, et par refroidissement on obtient des cristaux nacrés qu'une nouvelle cristallisation dans l'alcool fournit incolores.

Ils fondent alors à 171°, sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool bouillant, dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, la benzine.

L'analyse montre que ce corps est bien l'hydrazide campholique.

Combustion.

Matière employée	0,2322
Acide carbonique	0,6277
Eau	0,1822

Dosage de l'azote.

Matière employée	0gr,517
Température à laquelle la lecture a été faite.	8°
Volume de l'azote recueilli	46cc,5
Hauteur barométrique corrigée	749mm

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{16}H^{24}Az^2O$.
C	73,70	73,85
H	8,71	9,23
Az	10,81	10,77

X. — Chlorure de campholyle : $C^{10}H^{17}ClO$.

Il a été préparé, pour la première fois, par M. Kachler (1), en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide campholique. La réaction s'effectue suivant l'équation

$$C^{10}H^{18}O^2 + PCl^5 = PCl^3O + HCl + C^{10}H^{17}ClO.$$

Si l'on prend exactement les proportions de perchlorure et d'acide correspondant à cette équation, on obtient un mauvais rendement en chlorure de campholyle. Il se produit en effet, dans une réaction secondaire, une assez grande quantité de campholène avec dégagement d'oxyde de carbone.

Nous verrons, à propos de ce carbure, qu'une trace d'acide phosphorique suffit à décomposer le chlorure de

(1) *Liebig's Ann. der Chem.*, t. CLXII, p. 270.

campholyle pendant sa distillation. Il est donc probable que, au commencement de la réaction, le perchlorure de phosphore se transforme, pour une petite partie, en acide phosphorique qui, lorsqu'on distille, décompose le chlorure de campholyle formé en donnant le campholène suivant la réaction

$$C^{10}H^{17}ClO = HCl + CO + C^{9}H^{16}.$$

Voici comme il convient d'opérer, pour obtenir un bon rendement :

On met dans un ballon tubulé 200gr d'acide campholique bien sec et pulvérisé et 270gr de perchlorure de phosphore en petits fragments, et l'on bouche aussitôt. Le tube à dégagement, incliné de bas en haut, conduit les vapeurs hors du laboratoire. La réaction peut se faire d'elle-même; il est cependant avantageux d'en hâter le début en chauffant légèrement le ballon. Aussitôt qu'elle a commencé, on cesse de chauffer. Il se dégage alors une grande quantité d'acide chlorhydrique entraînant un peu d'oxychlorure de phosphore. Quand ce dégagement a cessé, le contenu du ballon est devenu liquide et il reste quelques fragments de perchlorure de phosphore inaltéré. On distille alors, et l'on fractionne les produits pour séparer l'oxychlorure de phosphore formé. Il reste dans le ballon une quantité insignifiante d'un résidu noir charbonneux.

Le chlorure de campholyle est purifié par distillation fractionnée. Il ne se décompose pas du tout à la distillation. Avec les proportions indiquées ci-dessus, on obtient 160gr de chlorure de campholyle pur bouillant à 220°-222°.

Le perchlorure et l'oxychlorure de phosphore sont sans action sur lui. Il n'en est pas de même de l'anhydride et de l'acide phosphorique, comme il est dit ci-dessus.

Le chlorure de campholyle, au contact de l'eau, se transforme peu à peu en acide campholique, comme l'a montré M. Kachler (*loc. cit.*).

Nous avons déjà vu qu'avec les alcools et les phénols, il donne les éthers campholiques correspondants, qu'avec l'ammoniaque aqueux il donne l'amide campholique.

XI. — Cyanure de campholyle $C^{10}H^{17}O.CAz$.

Le chlorure de campholyle fait la double décomposition avec le cyanure d'argent :

$$C^{10}H^{17}ClO + AgCAz = C^{10}H^{17}(CAz)O + AgCl.$$

Pour obtenir ce cyanure de campholyle, on met dans un tube qu'on scelle à la lampe : 20^gr de chlorure de campholyle avec 15^gr de cyanure d'argent bien sec. Le tube est chauffé au bain-marie bouillant pendant six heures. A l'ouverture du tube, il n'y a pas de pression; la matière s'est prise en une masse compacte. On la traite par l'éther et l'on filtre la solution éthérée pour séparer le chlorure d'argent formé. La solution abandonne à l'évaporation des cristaux un peu jaunes, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'éther ou dans l'alcool à 90°.

Les eaux-mères, soumises à la distillation, fournissent une nouvelle quantité de produit : on recueille ce qui passe entre 225° et 230°. Cette fraction se prend en masse par refroidissement; on la purifie par cristallisation.

Le corps obtenu est bien le cyanure de campholyle, comme le montrent l'analyse, la densité de vapeur et les propriétés :

Combustion.

Matière employée	0,2337
Acide carbonique	0,6360
Eau	0,1997

Dosage de l'azote.

Matière employée..............	0,644
Volume de l'azote recueilli.......	38^{cc}
Hauteur barométrique corrigée...	748^{mm},2
Température à laquelle la lecture a été faite....................	11°

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{11}H^{17}AzO$.
C..................	74,25	73,75
H..................	9,50	9,50
Az.................	7,13	7,82

La densité de vapeur a été prise dans la vapeur de mercure par la méthode de V. Meyer :

Matière employée.................	0,0605
Volume de l'air déplacé..........	15^{cc},7
Température à laquelle la lecture a été faite......................	16°
Hauteur barométrique corrigée...	744^{mm},7
Densité trouvée..................	5,70
Densité calculée.................	6,21

Comme on le voit, la densité trouvée est un peu faible, ce qui est dû, sans doute, à la décomposition partielle du cyanure de campholyle à la température de l'ébullition du mercure.

Le cyanure de campholyle est un corps blanc, d'odeur camphrée, qui cristallise dans l'éther en grosses tables rectangulaires.

Il fond à 33° et bout sans décomposition à 227°, sous la pression ordinaire.

Action des alcalis.

Les solutions alcalines faibles le dissolvent même à froid. A chaud, la dissolution est très rapide. Si l'on traite

cette dissolution par un acide, on perçoit l'odeur de l'acide cyanhydrique et il se précipite un corps blanc qui fond à 105°, comme l'acide campholique et dont l'analyse a donné des résultats correspondant à la formule de cet acide.

La dissolution aqueuse, séparée de l'acide précipité, donne la réaction du bleu de Prusse.

Le cyanure de campholyle est donc décomposé suivant la réaction

$$C^{10}H^{17}(C\,Az)\,O + 2KOH = KCAz + C^{10}H^{17}KO^2 + H^2O.$$

Action de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse.

L'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée à 0° n'altère pas le cyanure de campholyle à la température ordinaire. Mais si l'on chauffe le mélange en tube scellé à 100° pendant quelques heures, on constate, à l'ouverture du tube, une forte pression due à un gaz qu'on recueille sur la cuve à eau. Il brûle avec une flamme bleue et est absorbable par le sous-chlorure de cuivre ammoniacal.

La partie solide à la surface de l'eau du tube est purifiée par cristallisation dans l'alcool. Elle fond alors à 105° et se dissout dans les alcalis : c'est de l'acide campholique.

La solution aqueuse évaporée au bain-marie laisse un résidu très soluble, volatil au rouge, dont la solution donne, quand on la chauffe avec les alcalis, un dégagement de vapeurs ammoniacales et, quand on la traite par le chlorure de platine, un précipité de chlorure double de platine et d'ammonium. Le sel donne en outre la réaction des chlorures. C'est donc du chlorhydrate d'ammoniaque.

Il s'ensuit que le cyanure de campholyle est décomposé par la solution aqueuse d'acide chlorhydrique suivant la réaction

$$C^{10}H^{17}(C\,Az)\,O + HCl + 2H^2O = C^{10}H^{18}O^2 + Az\,H^4\,Cl + CO.$$

Action de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique.

J'espérais que, en présence de l'alcool, le groupement (CAz) ne se détacherait pas du noyau et que j'obtiendrais ainsi la transformation du cyanure de campholyle en éther éthylique de l'acide correspondant par changement du groupe CAz en groupe CO^2H.

J'ai donc fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une dissolution de cyanure de campholyle dans l'alcool absolu maintenu dans l'eau glacée. Quand on arrive au voisinage de la saturation, on voit se déposer des cristaux qui présentent toutes les propriétés du chlorhydrate d'ammoniaque. Après avoir abandonné le mélange à lui-même pendant quelques heures après la saturation, on l'étend d'eau. Il se précipite un corps huileux qu'on décante, qu'on sèche sur le chlorure de calcium fondu et qu'on distille. Il bout à 220°, comme l'éther campholique, dont il présente l'odeur. L'analyse prouve que c'est bien, en effet, ce corps.

La solution aqueuse est saturée par la soude, puis évaporée au bain-marie; on sépare le chlorure de sodium à mesure qu'il se dépose et l'on constate que les eaux-mères additionnées d'azotate d'argent en excès réduisent ce réactif en donnant un dépôt miroitant d'argent métallique.

Telle est, comme on sait, la réaction des formiates.

Ce n'est donc pas la réaction que j'attendais qui s'est effectuée, mais la suivante :

$$C^{10}H^{17}(CAz)O + C^2H^6O + 2H^2O + HCl$$
$$= C^{10}H^{17}(C^2H^5)O^2 + CH^2O^2 + AzH^4Cl.$$

XII. — DICAMPHOLYLE $\begin{matrix} C^{10}H^{17}O. \\ | \\ C^{10}H^{17}O. \end{matrix}$

Action du sodium sur le chlorure de campholyle.

Tout d'abord, je fis réagir le sodium en petits fragments sur le chlorure de campholyle dissous dans l'éther. Ce procédé ne m'ayant donné qu'un liquide épais, incristallisable, j'ai substitué l'éther de pétrole à l'éther sulfurique et j'ai mis dans un petit ballon : 10^{gr} de sodium en poudre fine, 20^{gr} de chlorure de campholyle et 50^{cc} d'éther de pétrole sec, bouillant entre 50° et 60°.

La réaction commence lentement à froid. Elle peut même s'achever dans ces conditions; mais elle demande alors plusieurs jours. Il vaut mieux disposer le ballon à reflux et chauffer doucement au bain-marie à 25° ou 30° : la réaction a lieu rapidement et le liquide se colore en jaune. On chauffe deux heures à reflux pour achever la réaction et on laisse refroidir. On essore ensuite rapidement à la trompe le produit solide, qui est constitué par un mélange de sodium et de chlorure de sodium, et on lave à plusieurs reprises à l'éther de pétrole. La solution obtenue est distillée pour séparer l'éther, et l'on obtient, par refroidissement, de beaux cristaux jaune-citron, empâtés d'un liquide visqueux, qu'on purifie par plusieurs cristallisations, d'abord dans l'éther sulfurique, puis dans l'alcool à 90° bouillant.

Les eaux-mères éthérées abandonnent avec le temps une nouvelle quantité de très petits cristaux qu'il faut essorer sur une plaque poreuse pour les séparer du liquide visqueux qui les souille. On les purifie comme il est dit plus haut.

On obtient ainsi 5^{gr} de produit pur pour les doses employées, soit un rendement de 25 pour 100.

Le corps obtenu répond à la composition $(C^{10}H^{17}O)^2$,

ainsi que le prouvent les analyses et la détermination de son poids moléculaire :

	I.	II.
Matière employée....	0,2322	0,2215
Acide carbonique....	0,6655	0,6395
Eau................	0,2280	0,2125

soit, en centièmes,

	I.	II.	Théorie pour $(C^{10}H^{17}O)^n$.
C.........	78,15	78,73	78,43
H.........	11,11	11,66	11,11

Le poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique de M. Raoult.

Matière employée........................	1,062
Acide acétique..........................	50
Point de congélation de l'acide...........	15°,94
Point de congélation de l'acide après addition de la matière..................	15°,68
Abaissement du point de congélation......	0,26
Poids moléculaire correspondant..........	318
Poids moléculaire calculé pour $(C^{10}H^{17}O)^2$.	306

Le corps a donc bien pour composition $(C^{10}H^{17}O)^2$; il a pris naissance dans la réaction

$$2C^{10}H^{17}ClO + 2Na = 2NaCl + (C^{10}H^{17}O)^2.$$

Je propose de le nommer *dicampholyle*.

Il cristallise de l'éther en beaux cristaux jaune-citron, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool même bouillant, d'où il cristallise en petites aiguilles très solubles dans l'éther, le chloroforme, l'éther de pétrole.

Il fond à 90° et bout à 330°-335°, avec décomposition partielle, sous la pression ordinaire.

Le dicampholyle, chauffé à 140°-150° en tube scellé

avec une solution saturée d'acide chlorhydrique à 0°, reste inaltéré.

Il ne subit pas non plus de transformation quand on le chauffe à 150° en tubes scellés avec une solution alcoolique de potasse au dixième.

L'acide azotique étendu de son volume d'eau l'oxyde lentement à l'ébullition. Il n'a pas été possible de retirer de produit défini de la masse sirupeuse obtenue dans cette oxydation.

Le perchlorure de phosphore est sans action sur lui, même à 148°, température d'ébullition de cet agent.

Il ne se combine pas à la phénylhydrazine. En effet, j'ai chauffé au bain-marie bouillant 2 molécules de phénylhydrazine avec 1 molécule de dicampholyle en tube scellé. Il ne s'est pas produit d'eau et j'ai pu retrouver tout le dicampholyle inaltéré. Même résultat négatif en faisant bouillir à reflux le dicampholyle en solution alcoolique avec le chlorhydrate de phénylhydrazine et l'acétate de soude, ou en chauffant à 120° un mélange de phénylhydrazine et de dicampholyle avec un petit fragment de chlorure de zinc.

L'hydroxylamine ne s'y combine pas non plus, soit qu'on chauffe le dicampholyle en solution alcoolique avec le chlorhydrate d'hydroxylamine et la proportion théorique de soude, soit qu'on emploie le chlorure double de zinc et d'hydroxylamine indiqué par M. Crismer ([1]) pour la préparation de la camphoroxine.

L'ammoniaque alcoolique est sans action sur lui, comme aussi la phénylènediamine et l'aniline.

Nous allons voir maintenant que le dicampholyle donne un alcool par hydrogénation et que cet alcool le régénère lorsqu'on l'oxyde par l'acide chromique. Ces deux réactions montrent qu'on peut considérer le dicampholyle

---

([1]) *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. III, p. 120.

comme une acétone, bien que je ne sois pas arrivé à le combiner à la phénylhydrazine ni à l'hydroxylamine.

Hydrogénation du dicampholyle. — Formation d'un alcool $\begin{array}{l} C^{10}H^{18}(OH) \\ | \\ C^{10}H^{17}O \end{array}$

J'ai d'abord essayé, sans succès, d'hydrogéner le dicampholyle par la limaille de fer et l'acide acétique, puis j'ai eu recours à l'amalgame de sodium en présence de l'eau.

30^{gr} de dicampholyle sont mis dans un flacon avec 100^{cc} d'éther, 10^{cc} d'eau et de l'amalgame de sodium à 3 pour 100 pulvérisé. On agite longtemps et l'on voit la solution éthérée, d'abord jaune, se décolorer peu à peu. On ajoute, au besoin, de l'amalgame pour obtenir la décoloration complète, puis on sépare la solution éthérée. Elle abandonne à l'évaporation un liquide incolore, sirupeux, qui se prend en cristaux au bout de quelques jours, surtout si l'on vient à rayer avec une baguette de verre la paroi du vase qui le renferme. Ces cristaux, empâtés d'un liquide très épais, sont essorés sur une plaque poreuse, puis cristallisés à plusieurs reprises dans l'alcool à 95°.

Leur analyse a fourni les résultats suivants :

	I.	II.
Matière employée......	0,1952	0,2120
Acide carbonique......	0,5563	0,6075
Eau..................	0,2087	0,2215

soit, en centièmes,

	I.	II.	Théorie pour $C^{20}H^{36}O^2$.
C.......	77,69	78,15	77,92
H.......	11,87	11,61	11,68

Ces résultats conduisent à la formule $C^{20}H^{36}O^{2}$. Ce corps s'est formé dans la réaction

$$\begin{matrix} C^{10}H^{17}O \\ | \\ C^{10}H^{17}O \end{matrix} + H^{2} = \begin{matrix} C^{10}H^{17}O \\ | \\ C^{10}H^{19}O \end{matrix}.$$

Cristallisé dans l'alcool, il se présente en petites lames prismatiques incolores fondant à 50°. Fondu, il reste très longtemps en surfusion à la température ordinaire.

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine.

Chauffé à 150° avec l'acide acétique, il donne naissance à un éther qu'il est plus facile de préparer avec l'anhydride acétique. Sa fonction alcoolique se trouve ainsi démontrée.

Action de l'anhydride acétique.

Il ne possède qu'un seul oxhydryle, car il ne fixe que 1 molécule d'acide acétique sous l'influence de l'anhydride acétique.

On chauffe l'alcool $C^{20}H^{36}O^{2}$ à reflux pendant deux heures avec l'anhydride acétique. On obtient, après agitation du produit de la réaction avec une solution de soude, une masse solide jaunâtre que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Les cristaux obtenus fournissent à l'analyse les chiffres suivants :

Matière employée................	0,1947
Acide carbonique................	0,5370
Eau.............................	0,1937

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{22}H^{38}O^{3}$.
C..............	75,20	75,43
H..............	11,05	10,86

Le poids moléculaire a été déterminé par la méthode de M. Raoult.

Matière employée	1,239
Acide acétique	53,50
Point de congélation de l'acide	15°,47
Point de congélation de l'acide après addition de la matière	15°,215
Abaissement du point de congélation	0°,255
Poids moléculaire correspondant	354
Poids moléculaire calculé pour $C^{22}H^{38}O^{3}$	350

Le carbone acétique a été dosé dans cet éther de la manière suivante :

J'ai saponifié l'éther en le chauffant à reflux avec une solution alcoolique de baryte en excès; la baryte, non transformée en acétate, a été précipitée par un courant d'acide carbonique dans la liqueur bouillante. Enfin, j'ai dosé la baryte restée dans la solution :

Matière employée	0,6840
Sulfate de baryte	0,2425

ce qui correspond, en centièmes, à

		Théorie pour $C^{20}H^{35}O^{2}(C^{2}H^{3}O)$.
Carbone acétique	7,33	6,86

Cet éther acétique cristallisé de l'alcool bouillant se présente en petites aiguilles incolores fondant à 54°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique.

La saponification de cet éther par la potasse alcoolique redonne l'alcool $C^{20}H^{36}O^{2}$.

Il est ainsi démontré que le dicampholyle donne par hydrogénation, au moyen de l'amalgame de sodium, un

alcool monoatomique de formule

$$\begin{array}{c} C^{10}H^{18}(OH) \\ | \\ C^{10}H^{17}O \end{array}$$

Il m'a été impossible d'obtenir la fixation de deux autres atomes d'hydrogène sur le dicampholyle, soit en prolongeant l'action de l'amalgame de sodium, soit en faisant agir le sodium en menus fragments sur la solution bouillante de cet alcool dans l'alcool éthylique ou dans l'alcool amylique.

Oxydation par l'acide chromique de l'alcool $C^{20}H^{36}O^2$.

2^{gr} de cet alcool ont été dissous dans 10^{gr} d'acide acétique, et l'on a ajouté une solution de 1^{gr} d'acide chromique dans 10^{gr} d'acide acétique. L'oxydation commence à froid. On chauffe doucement au bain-marie pour l'achever.

La solution est alors étendue d'eau, puis neutralisée et agitée à l'éther. La solution éthérée obtenue laisse cristalliser un corps jaune qui possède le point de fusion du dicampholyle et que l'analyse identifie avec ce corps.

DEUXIÈME PARTIE.

CAMPHOLÈNE.

Le campholène a été préparé pour la première fois par Delalande ([1]), qui l'obtenait en faisant réagir l'anhydride phosphorique sur l'acide campholique.

Il prend naissance dans la réaction

$$C^{10}H^{18}O^2 - H^2O = CO + C^9H^{16}.$$

([1]) *Annales de Chimie et de Phys.*, 3e série, t. I, p. 125.

Delalande attribua à ce carbure le point d'ébullition 135°-137°. Il trouva pour densité de vapeur 4,35, le chiffre théorique étant 4,28.

Depuis, il a été obtenu par M. Kachler (1), en distillant le campholate de potassium en présence de chaux sodée, et par M. Zürrer (2), dans les produits de la distillation du campholénate de chaux.

Je me suis assuré que le produit obtenu par M. Kachler est bien le campholène. Celui obtenu par M. Zürrer paraît aussi être ce carbure; mais il n'en est plus de même d'autres carbures qui ont été désignés par divers savants sous le nom de *campholène*.

C'est ainsi que Gille (3) appela campholène un carbure auquel il attribua la formule C^9H^{16} et qu'il obtenait en distillant l'acide camphorique avec l'acide phosphorique sirupeux. M. Berthelot (4) montra qu'on devait donner au carbure de Gille la formule C^8H^{14}. De même, Wreden (5) considère le carbure de Gille comme identique au tétrahydroxylène bouillant à 119°. Enfin M. Ballo (6), tout en admettant pour le carbure de Gille la formule C^8H^{14}, lui conserve cependant le nom de campholène.

Weyl (7) appela encore campholène un carbure de formule C^9H^{16}, qui bout à 135°-140° et qu'il retira du mélange de carbures obtenus en chauffant l'acide camphorique avec l'acide iodhydrique de densité 1,27. Ce carbure fixe le brome comme le campholène, mais son point d'ébullition est un peu plus élevé. Le campholène pur bout en effet à 134° (corr.).

---

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXII, p. 266.
(2) *Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft*, t. XX, p. 484.
(3) *Dissertation inaugurale. Gmelin's Handbuch*. Göttingue.
(4) *Bull. Soc. Chim.*, 2e série, t. XI, p. 106.
(5) *Liebig's Annalen*, t. CLXXXVII, p. 172.
(6) *Ibid.*, t. CXCVII, p. 324.
(7) *Berichte der deuts. chem. Gesellschaft*, t. II, p. 95

Robert Schiff ([1]) a obtenu, dans l'action du chlorure de zinc sur le camphre bromé α, un carbure auquel il attribua la formule C^8H^{16}, qui bout à 137°,6 (corr.), a pour densité, à 4°, 0,7956 et qui fournit du trinitroparaxylène quand on le chauffe avec le mélange d'acides sulfurique et nitrique. Or, M. Etard ([2]) a obtenu, en chauffant le camphre chloré α avec du chlorure de zinc, un carbure qui bout, comme celui de Schiff, à 137°, dont la densité à 0° est 0,795 et qui a pour formule C^9H^{16}. L'auteur pense qu'il est identique au carbure de Schiff et aussi au campholène de Delalande.

Nous verrons que le campholène bout à 134° et que sa densité est 0,8115. De plus, M. Etard purifie son carbure par agitation à froid avec l'acide sulfurique, qui ne l'attaque pas. Or, nous verrons que le campholène est rapidement attaqué par cet agent avec dégagement d'acide sulfureux et formation d'un carbure plus condensé, le dicampholène $(C^9H^{16})^2$.

Enfin, M. Errera ([3]) appelle campholène un carbure de formule $C^{10}H^{18}$, qui bout à 160°-165°, et qu'il obtient dans l'action du nitrite d'argent sur le chlorhydrate de campholamine.

Ce savant donne le nom de *camphélène* au carbure de Delalande.

Je conserverai cependant le nom de *campholène* à ce dernier carbure.

Delalande ne l'avait pas eu complètement pur; la densité de vapeur trouvée par ce savant était en effet un peu supérieure à la densité théorique et le point d'ébullition un peu trop élevé.

([1]) *Berichte der deuts. chem. Gesellschaft*, t. XIII, p. 1407.

([2]) *Comptes rendus de l'Institut*, 15 mai 1893.

([3]) *Gazzetta chim. italiana*, septembre 1892.

Je l'ai d'abord préparé à l'état de pureté par le procédé indiqué par ce savant, suivi de plusieurs distillations fractionnées en présence du sodium.

200gr d'acide campholique sec ont été chauffés au bain d'huile avec 75gr d'anhydride phosphorique, dans un ballon relié à un réfrigérant. On a recueilli ainsi 120gr d'un liquide qui a été soumis à la distillation fractionnée au tube Le Bel-Henninger à 5 boules. Il distille entre 132° et 145°, laissant 10gr de résidu; la plus grande partie passe entre 132° et 136°. Après six rectifications successives, on obtient 35gr de produit bouillant de 131°-133°, la tige du thermomètre ne plongeant pas dans la vapeur, ou à 132°-135° (corr.).

On voit que ce procédé est pénible et donne un mauvais rendement; le suivant est préférable.

On met dans un ballon tubulé 100gr d'acide campholique avec 130gr de perchlorure de phosphore, comme pour préparer le chlorure de campholyle. Quand le dégagement tumultueux d'acide chlorhydrique a pris fin, on distille l'oxychlorure de phosphore formé, on ajoute dans le ballon 1gr d'anhydride phosphorique et on dispose le réfrigérant à reflux. Il se dégage en abondance, lorsqu'on chauffe, de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde de carbone. Quand le dégagement devient plus faible, on retourne le réfrigérant et l'on distille.

Le liquide recueilli est lavé avec une solution alcaline, puis avec l'eau et enfin séché sur le chlorure de calcium fondu. On le rectifie alors à la colonne Le Bel-Henninger; la première distillation fournit 8gr de produit bouillant avant 131°; 30gr entre 131° et 132°; 17gr entre 132° et 134°; il reste 3gr de résidu. Une seconde rectification sur le sodium donne 46gr de carbure bouillant à 132°, la colonne thermométrique ne plongeant pas entièrement dans la vapeur.

Le carbure ainsi obtenu a été identifié avec le campholène de Delalande par son analyse, sa densité de vapeur, ses propriétés physiques et chimiques.

Nous voyons que ce procédé donne facilement 73 pour 100 de la théorie en campholène pur, tandis que le procédé de Delalande a fourni avec peine 20 pour 100.

La réaction qui lui donne naissance est la suivante :

$$C^{10}H^{17}ClO = HCl + CO + C^9H^{16}.$$

L'analyse du carbure obtenu donne les résultats suivants :

	I.	II.
Matière employée....	0,2550	0,2010
Acide carbonique ...	0,8145	0,6415
Eau................	0,298	0,237

soit, en centièmes,

	I.	II.	Théorie pour C^9H^{16}.
C.........	87,07	87,04	87,10
H....... .	13,06	13,10	12,90

La densité de vapeur a été prise par la méthode de V. Meyer dans la vapeur d'aniline :

Matière employée............	$0^{gr},07375$
Volume de l'air déplacé......	$14^{cc},10$
Hauteur barométrique corrigée.	$754^{mm},20$
Température à laquelle la lecture a été faite.............	$12^{\circ},5$

Densité trouvée.	Densité calculée.
4,26	4,28

Nous avons vu que le carbure que j'ai obtenu par le procédé de Delalande bout à 132°-135°; celui-ci, obtenu en passant par le chlorure de campholyle, bout à 134°.

Les densités de ces deux carbures ont été trouvées de 0,8118 pour le premier et 0,8115 pour le second.

J'ai, de plus, vérifié sur les deux carbures la formation de l'iodhydrate, dont je parlerai plus loin. J'en conclus que ces deux carbures sont identiques, à cela près que le carbure bouillant à 134° préparé au moyen du chlorure de campholyle paraît plus pur que celui fourni par le procédé de Delalande.

Le campholène est un liquide incolore, ne se solidifiant pas à — 20°. Son odeur est analogue à celle du térébenthène, sa saveur est brûlante.

Il bout à 134°, sous la pression 758^{mm}.

Sa densité à 0° est 0,8115.

Il est dénué de pouvoir rotatoire.

Insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool, se mêle à l'éther, au chloroforme, au sulfure de carbone.

Exposé sur le mercure, dans une éprouvette remplie d'oxygène, il absorbe ce gaz en donnant des produits résineux.

Il ne donne aucun précipité lorsqu'on l'agite avec une solution ammoniacale de chlorure cuivreux ou avec une solution ammoniacale d'azotate d'argent.

Si l'on chauffe, dans un tube à essai, une goutte de campholène avec une ou deux gouttes d'acide sulfurique pur jusqu'à ce que le mélange devienne brun, puis qu'on ajoute quelques centimètres cubes d'alcool, on voit aussitôt apparaître une coloration vert intense analogue à celle d'une dissolution de chlorophylle. Cette réaction a déjà été signalée par M. Maquenne [1] pour l'heptine de la perséite.

L'acide nitrique l'attaque facilement et le résinifie. Une ébullition prolongée avec cet agent donne naissance à un mélange d'acides, parmi lesquels on a pu caractériser l'acide

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXVIII, p. 279.

acétique par l'odeur de son éther, et l'acide oxalique par sa réaction sur les sels de chaux.

L'acide chromique le détruit facilement; il n'a pas été possible d'extraire de corps définis parmi les produits de cette oxydation.

I. — Action du brome sur le campholène.

Le brome ajouté au campholène, refroidi à 0°, l'attaque violemment avec dégagement d'acide bromhydrique.

Mais si, dans une dissolution chloroformique de campholène au dixième, on verse une solution chloroformique de brome au dixième, le brome est absorbé tranquillement et cesse de l'être quand on en a ajouté une molécule pour une molécule de campholène. Il n'y a pas de dégagement sensible d'acide bromhydrique, si l'on a eu soin de tenir dans la glace le vase où se fait la réaction et si l'on a ajouté la solution de brome par petites portions.

Le composé formé est très instable et perd son brome à l'état d'acide bromhydrique, si l'on évapore le chloroforme.

En présence du bromure d'aluminium, le campholène donne avec le brome un liquide jaune visqueux duquel il a été impossible d'extraire aucun produit défini.

II. — Action de l'acide iodhydrique gazeux. — Formation d'un iodhydrate de campholène.

Le campholène se combine à l'acide iodhydrique molécule à molécule.

Pour obtenir cet iodhydrate, on fait passer un courant d'acide iodhydrique dans du campholène contenu dans un verre de Bohême. Le gaz est absorbé avec dégagement de chaleur, et la température peut s'élever à 60° et au delà. Il est bon de ne pas dépasser cette température, et, quand le gaz commence à ne plus être absorbé, il est avantageux

de refroidir dans la glace. Dès le commencement de l'opération, le carbure se colore en jaune rougeâtre, puis en brun. Quand le gaz n'est plus absorbé, le vase étant plongé dans la glace, on voit le liquide cristalliser peu à peu, puis se prendre en masse. Les cristaux sont alors essorés rapidement à la trompe sur du coton de verre; il s'écoule un liquide coloré en brun, tandis qu'il reste sur le coton de verre une masse cristalline un peu jaune.

Ces cristaux perdent rapidement de l'acide iodhydrique en se liquéfiant; aussi est-il nécessaire, avant de les analyser, de les essorer le plus rapidement possible et de les enfermer aussitôt après dans un tube taré d'avance, qu'on bouche immédiatement. Malgré ces précautions, l'analyse a donné une teneur en iode un peu inférieure à celle exigée par la formule $C^9H^{16}HI$.

Matière employée	0,5295
Iodure d'argent	0,4835

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^9H^{16}HI$.
Iode	49,35	50,39

Le dosage de l'iode a été fait par la chaux.

Recueilli aussitôt après essorage, l'iodhydrate de campholène se présente sous l'aspect d'une poudre cristalline un peu jaune mouillée d'une petite quantité d'eau-mère qu'il est impossible de lui enlever complètement.

Il fond vers 52° si on le chauffe rapidement; chauffé plus lentement, il commence à fondre vers 50°, et n'est entièrement fondu qu'à 55°.

Conservé dans un flacon bouché, il se colore rapidement en brun et se liquéfie peu à peu. Au contact de l'eau, il devient pâteux immédiatement, puis de plus en plus liquide en perdant de l'acide iodhydrique. Si l'on fait

bouillir le mélange, l'acide iodhydrique est complètement enlevé, pourvu que la quantité d'eau employée soit assez considérable.

Au contact d'une solution aqueuse alcaline à l'ébullition, la décomposition est rapide; mais le meilleur moyen de régénérer le campholène de son iodhydrate consiste à chauffer celui-ci pendant quelques minutes avec la potasse alcoolique. Le carbure régénéré est du campholène pur bouillant à 134° et susceptible de redonner l'iodhydrate par l'action d'acide iodhydrique. Aussi peut-on se servir de la formation de cette combinaison cristalline pour purifier le campholène.

Si l'on verse une dissolution d'iodhydrate de campholène dans l'acide acétique sur de l'acétate d'argent sec délayé lui-même dans le même acide, il se produit immédiatement de l'iodure d'argent, tandis que la presque totalité du campholène se trouve régénérée. Il ne se produit qu'une quantité excessivement faible d'un liquide d'odeur de verveine, qui bout dans le vide vers 90°-95°, et que je n'ai pu obtenir assez pur pour que l'analyse donne des chiffres s'appliquant à un corps défini.

III. — Action sur le campholène de l'acide iodhydrique à 280°. Formation d'hexahydropseudocumène.

Le campholène, chauffé à 280° avec une solution saturée à 0° d'acide iodhydrique, donne naissance à un carbure de formule C^9H^{18}, qui a été identifié avec l'hexahydropseudocumène.

Pour l'obtenir, on chauffe à 280° pendant douze heures, en tubes scellés, 100gr de campholène avec deux fois son volume de la solution d'acide iodhydrique saturée à 0°.

A l'ouverture des tubes, on constate une pression peu considérable. Le liquide qu'ils renferment est séparé en deux couches dont la supérieure est colorée en rose. On décante celle-ci, on l'agite avec une solution faible de

soude, puis avec de l'eau; enfin, on la sèche sur le chlorure de calcium fondu. On soumet ensuite le liquide à la distillation fractionnée à la colonne Le Bel-Henninger à quatre boules. On recueille ainsi 8gr de produit entre 125° à 130°, 60gr entre 130° et 135°, 20gr au-dessus de 135°. Les portions 125-130 et 130-135 sont alors agitées à plusieurs reprises avec l'acide sulfurique fumant pour enlever le peu de campholène qu'elles peuvent renfermer. On renouvelle l'acide tant qu'il se colore par agitation à froid, puis on rectifie sur le sodium le carbure décanté.

A la deuxième rectification, on obtient 24gr d'un carbure bouillant à 130°-132°.

Ce carbure, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Matière employée...............	0,2312
Acide carbonique......	0,726
Eau...........................	0,297

soit, en centièmes,

		Théorie pour C^9H^{18}.
C...............	85,61	85,71
H...............	14,27	14,29

La densité de vapeur a été prise par la méthode de V. Meyer dans la vapeur d'aniline.

Matière employée...............	0,15925
Volume de l'air déplacé..........	$30^{cc},25$
Hauteur barométrique corrigée...	742^{mm}
Température à laquelle la lecture a été faite....................	12°

Densité trouvée.	Densité calculée pour C^9H^{18}.
4,35	4,36

Ce carbure est incolore, a l'odeur de pétrole, bout à 132°-134°, le thermomètre étant entièrement plongé dans la vapeur.

Sa densité à 0° est 0,783.

Il a tous les caractères des hexahydrures benzéniques.

Il ne fixe pas le brome, n'est attaqué, à froid, ni par l'acide sulfurique fumant, ni par l'acide nitrique fumant. A chaud, cette attaque n'a lieu qu'avec une extrême lenteur.

Le brome, en présence du chlorure d'aluminium, donne, en même temps qu'un produit bromé que nous étudierons tout à l'heure, une matière résineuse qui se dissout dans l'alcool avec coloration verte, comme le fait l'hexahydrotoluène [1].

Action du mélange d'acides nitrique et sulfurique fumants sur le carbure C^9H^{18}.

On a mis dans un matras à long col, réuni à un réfrigérant à reflux, 5gr de ce carbure avec 100cc d'acide sulfurique fumant et 50cc d'acide nitrique fumant. Le mélange a été chauffé à 60°-70°. Il se dégage alors lentement des vapeurs rutilantes, et, au bout de plusieurs jours de chauffe, on voit de petits cristaux à la partie inférieure du carbure qui surnage. On continue à chauffer pendant dix fois vingt-quatre heures; au bout de ce temps, le carbure a disparu presque entièrement et la quantité de cristaux formés a un peu augmenté. On sépare ceux-ci en passant le contenu du matras sur du coton de verre. On les lave à l'acide sulfurique, puis à l'eau; enfin, on les fait cristalliser dans l'alcool absolu bouillant. Ils fondent à la première cristallisation à 165°-170°, et, après plu-

(1) MAQUENNE, *Ann. de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXVIII, p. 279.

sieurs autres, on finit par obtenir une très petite quantité de cristaux incolores fondant à 185°.

Ces cristaux sont presque insolubles dans l'alcool froid, peu solubles dans l'alcool bouillant, assez solubles dans la benzine. Ils ne se dissolvent pas dans les alcalis et renferment de l'azote.

Ce sont les propriétés du trinitropseudocumène.

La petite quantité de matière obtenue ne m'a pas permis d'en faire l'analyse.

Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur le carbure C^9H^{18}. Formation de tribromopseudocumène.

M. Gustavson [1] a montré qu'en général les carbures benzéniques, possédant des chaînes latérales, donnent, quand on les traite par le brome additionné d'un peu de bromure d'aluminium, des dérivés bromés dans lesquels tous les atomes d'hydrogène du noyau, et ceux-là seulement, sont substitués par du brome.

Les hexahydrures benzéniques, comme l'hexahydrotoluène et l'hexahydropseudocumène, traités de même, donnent les mêmes dérivés bromés des carbures benzéniques correspondants, ainsi que l'a montré M. Konowalof [2].

J'ai pensé que cette méthode me permettrait d'obtenir avec le carbure C^9H^{18}, provenant de l'hydrogénation du campholène, un dérivé bromé déjà connu, qui me permettrait d'identifier ce carbure avec un carbure connu. L'expérience a vérifié mes prévisions.

J'ai mis, dans un matras à long col, 100gr de brome bien

---

(1) Gustavson, *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 1709.

(2) Konowalof, *Journal de la Société chimique russe*, t. XIX, p. 255.

sec, auquel j'ai ajouté, par petits fragments, 1gr d'aluminium. Celui-ci se transforme en bromure d'aluminium avec dégagement de chaleur et lumière. Quand tout l'aluminium a été ajouté et que, par agitation du matras, on ne constate plus aucune réaction, on plonge celui-ci dans l'eau glacée et l'on ajoute par très petites portions, en agitant chaque fois, 10gr de carbure C^9H^{18}. Au commencement, il ne semble se faire aucune réaction, mais, au bout de quelques minutes, il se dégage de l'acide bromhydrique en abondance, mélangé de vapeurs de brome. Puis, quand on a ajouté environ la moitié du carbure, on voit se former, sur les parois du matras, de petits cristaux dont la quantité augmente jusqu'à la fin. Quand tout le carbure a été ajouté, on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques heures, en l'agitant de temps en temps. Lorsque le dégagement d'acide bromhydrique devient insignifiant, au bout de trois ou quatre heures, le tout est versé dans 2lit ou 3lit d'une dissolution étendue de bisulfite de soude. Il se précipite au fond du vase une masse pâteuse jaune brunâtre, facile à réunir et à laver à l'eau. Après lavage, on la délaye dans l'éther et l'on essore à la trompe la bouillie obtenue.

L'éther dissout ainsi une matière résineuse brun verdâtre et il résulte de l'essorage un produit pulvérulent qu'on lave d'abord à l'alcool, qui enlève les dernières traces d'eau qui le mouillent, puis à plusieurs reprises avec de petites quantités d'éther. La masse cristalline peu colorée ainsi obtenue est purifiée par des cristallisations répétées dans la benzine bouillante. Enfin, les cristaux obtenus, et encore un peu colorés, sont sublimés dans un tube à essai plongé dans l'acide sulfurique chauffé à 230°-240°.

Il se sublime ainsi, dans le haut du tube, de longs cristaux très déliés qui fondent à 228°, la tige du thermomètre

ne plongeant pas dans le bain qui sert à chauffer; ou à 233°, la tige du thermomètre plongeant dans ce bain.

Ce dernier point de fusion est précisément celui donné par M. Jacobsen ([1]) pour le tribromopseudocumène.

L'analyse montre que le corps obtenu a sa composition :

Combustion.

	I.	II.
Matière employée....	0,2520	0,551
Acide carbonique....	0,2780	0,607
Eau................	0,0595	0,134

Dosage du brome.

	I.	II.
Matière employée....	0,3477	0,4047
Bromure d'argent....	0,5467	0,6370

soit, en centièmes,

	I.	II.	Théorie pour $C^9H^9Br^3$.
C.......	30,08	30,05	30,25
H.......	2,60	2,70	2,52
Br......	66,98	66,97	67,22

Rapprochons les propriétés du carbure C^9H^{18} de celles de l'hexahydropseudocumène décrit par M. Konowalof ([2]).

Tout d'abord, nous avons vu que le carbure C^9H^{18} possède les propriétés chimiques des hexahydrures benzéniques.

([1]) JACOBSEN, *Berichte der deutsche chem. Gesselschaft*, t. XIX, p. 1222.

([2]) KONOWALOF, *Journal de la Société chimique russe*, t. XIX, p. 255.

	Carbure C^9H^{18}.	Hexahydropseudocumène.
Point d'ébullition...	132°-134°	135°-136°.
Densité à 0°........	0,7830	0,7812
Point de fusion du dérivé nitré.......	185°	185°
Point de fusion du dérivé tribromé...	233°	233°

Nous voyons que les points d'ébullition et les densités sont un peu différents, mais les difficultés de purification de ces carbures, qui ne peut se faire que par distillation fractionnée, expliquent suffisamment ces différences. Je rappelle, en outre, que j'ai pu caractériser l'existence du pseudocumène dans les produits de l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide campholique.

Le carbure C^9H^{18} paraît donc être identique à l'hexahydropseudocumène, et, d'après cela, le campholène serait un tétrahydropseudocumène.

IV. — Action de l'acide sulfurique sur le campholène. — Formation de dicampholène $(C^9H^{16})^2$ et d'hexahydropseudocumène.

L'acide sulfurique, agité avec le tiers de son poids de campholène, noircit rapidement; en même temps, il se dégage de l'acide sulfureux avec production de chaleur. On voit le volume du carbure diminuer peu à peu, puis l'absorption cesse. Le carbure qui surnage est décanté et agité de nouveau avec l'acide sulfurique, puis lavé, séché sur le chlorure de calcium et rectifié.

120gr de campholène ont ainsi donné 37gr de ce produit brut.

Les trois quarts du liquide passent entre 131° et 139°; de 139° à 200°, il ne passe qu'une quantité insignifiante de produit et il reste dans le ballon 7gr d'un corps épais de couleur brune. Après six rectifications successives à la

colonne Le Bel-Henninger à quatre boules, on obtient 7^{gr} d'un carbure bouillant à 135°-137°. Après agitation répétée avec l'acide sulfurique fumant légèrement chauffé et rectification sur le sodium, ce point d'ébullition s'abaisse à 132°-134°.

Ce carbure répond à la formule C^9H^{18}, comme le montrent les résultats de l'analyse et de la détermination de sa densité de vapeur.

	I.	II.
Matière employée....	0,223	0,3100
Acide carbonique....	0,700	0,9715
Eau.................	0,289	0,3950

soit, en centièmes,

	I.	II.	Théorie pour C^9H^{18}.
C.......	85,61	85,45	85,71
H.......	14,40	14,17	14,29

La densité de vapeur a été prise, par la méthode de V. Meyer, dans la vapeur d'aniline :

Matière employée............	0,06775
Volume de l'air déplacé......	12^{cc},6
Hauteur barométrique corrigée	763^{mm},1
Température à laquelle la lecture a été faite............	14°

Densité trouvée.	Densité calculée pour C^9H^{18}.
4,35	4,36

La densité du carbure à l'état liquide à 0° est 0,785. Le brome est sans action sur lui à la température ordinaire. Les acides sulfurique fumant et azotique fumant ne l'attaquent qu'à chaud et avec une extrême lenteur. Ainsi, il a fallu chauffer pendant soixante heures, à 50°-60°, 2^{gr} de ce carbure au contact de 60^{gr} d'acide sulfurique de

Nordhausen, pour que tout le carbure fût absorbé. Le traitement de la solution sulfurique n'a fourni aucun produit défini.

Le mélange d'acides sulfurique fumant et nitrique fumant ne l'attaque pas non plus à froid; à chaud, l'attaque a lieu très lentement. Je n'ai pu isoler de produit cristallisé de la matière jaune visqueuse résultant en très petite quantité de cette action.

L'oxydation, au moyen de l'acide nitrique ou de l'acide chromique, n'a fourni non plus aucun corps défini.

Si l'on traite le carbure par le brome, en présence du bromure d'aluminium, comme il est dit plus haut, on obtient un dérivé bromé, qui fond à 226°-227° et qui répond à la formule $C^9H^9Br^3$, comme le montre l'analyse :

Matière employée...............	0,3220
Bromure d'argent...............	0,5075

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^9H^9Br^3$.
Brome..........	67,06	67,22

Les propriétés de ce carbure montrent qu'il est identique à celui de même composition que fournit l'action de l'acide iodhydrique sur le campholène, et que nous avons caractérisé plus haut comme étant l'hexahydropseudocumène.

Dicampholène. — L'acide sulfurique résultant du traitement du campholène, et que nous avons séparé par décantation du carbure qui vient d'être étudié, est fortement coloré en brun rougeâtre. On le verse peu à peu, en l'agitant, dans 3^{lit} d'eau froide et l'on décante la couche oléagineuse noir verdâtre qui se sépare. On la lave à l'eau à plusieurs reprises, pour la débarrasser de l'acide

sulfurique. Comme elle s'émulsionne facilement avec l'eau, il faut effectuer les lavages sans agitation trop violente. Le liquide huileux est ensuite séché sur le chlorure de calcium. Il y en a 60gr pour les doses indiquées plus haut. On recueille à la première distillation, effectuée sous 3cm de mercure : 9gr de liquide avant 165°; 31gr entre 165° et 175°, et 6gr entre 175° et 185°. Il reste un résidu noir poisseux.

La portion 165-175 soumise à deux rectifications, sous 3cm de mercure et sur le sodium, donne 12gr d'un liquide un peu jaune, bouillant entre 165° et 168°. Il répond à la formule $(C^9H^{16})^2$, comme le montrent l'analyse et la détermination de la densité de vapeur :

	I.	II.
Matière employée....	0,2670	0,2252
Acide carbonique.....	0,8537	0,7215
Eau.................	0,3145	0,2535

soit, en centièmes,

	I.	II.	Théorie pour $(C^9H^{16})^2$.
C.......	87,17	87,35	87,10
H.......	13,10	12,50	12,90

La densité de vapeur a été prise, par la méthode de V. Meyer, dans la vapeur de mercure.

Matière employée..................	0,103
Volume de l'azote déplacé..........	10cc,8
Température à laquelle la lecture a été faite.........................	10°
Hauteur barométrique corrigée......	754mm,2

Densité trouvée.	Densité calculée pour $(C^9H^{16})^2$.
7,70	8,56

Comme on le voit, la densité trouvée est un peu trop faible; l'expérience, recommencée plusieurs fois, a donné des résultats variant entre 7,10 et 7,70. Cela tient sans doute à ce que le carbure se décompose en partie à la température à laquelle l'opération a été faite.

Afin d'éviter l'oxydation du carbure par l'air de l'appareil, on avait eu soin de le remplacer avant l'expérience par de l'azote sec.

Ce carbure, que j'appellerai *dicampholène*, est un liquide de consistance huileuse, légèrement coloré en jaune; son odeur rappelle celle du colophène.

Sa densité à 0° est 0,8993.

Il bout à 165°-168°, sous 3^{cm} de mercure, ou à 266°-270°, sous la pression ordinaire, avec décomposition partielle.

Il s'oxyde rapidement à l'air en devenant résineux. Exposé sur la cuve à mercure, dans une éprouvette remplie d'oxygène, il absorbe celui-ci en quarante-huit heures.

Cette transformation du campholène par l'acide sulfurique est tout à fait analogue à celle que subit le tétrahydrotoluène de l'huile de résine ou de la perséite, sous l'influence du même agent ([1]).

V. — Action du chlorure de nitrosyle sur le campholène.

M. Tilden ([2]) a montré que certains terpènes pouvaient se combiner au chlorure de nitrosyle, et M. Maquenne ([3]), appliquant cette réaction à l'heptine de la perséite, a

---

([1]) RENARD, *Annales de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. I, p. 231; MAQUENNE, *Ibid.*, 6e série, t. XXVIII, p. 279.

([2]) TILDEN, *Jahresberichte über fortschrite der Chemie*, p. 390; 1875.

([3]) MAQUENNE, *Annales de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXVIII, p. 271.

obtenu le nitrosochlorure correspondant. Comme le campholène se comportait de même que l'heptine à l'égard de l'acide sulfurique, du brome et de l'acide iodhydrique, à quelques petites différences près, j'ai soumis ce carbure au même traitement, en suivant le procédé indiqué par M. Maquenne, à peine modifié.

Dans un vase de Bohême, maintenu dans la glace, on verse d'abord 175gr d'acide chlorhydrique du commerce, puis 50cc d'eau et 25cc de campholène récemment distillé sur le sodium; on ajoute alors, par petites portions à la fois et en agitant constamment, de l'azotite de soude sec et pulvérisé. La couche surnageante de carbure se colore d'abord en jaune, puis en vert bleuissant de plus en plus à mesure qu'on ajoute l'azotite de soude. Enfin, elle se prend en une pâte cristalline bleue, qu'on enlève et qu'on lave à l'eau alcaline, puis à l'eau pure. On l'essore ensuite à la trompe sur un tampon de coton, puis entre des doubles de papier à filtre.

Cette masse cristalline, analysée de suite, a fourni les résultats suivants :

Combustion.

Matière employée...............	0,3010
Acide carbonique...............	0,6235
Eau..........................	0,2343

Dosage de l'azote.

Matière employée...............	0,511
Azote recueilli..................	29cc,4
Hauteur barométrique corrigée...	754mm
Température à laquelle la lecture a été faite..................	11°

Dosage du chlore.

Matière employée...............	0,532
Chlorure d'argent..............	0,386

soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^9H^{16}AzOCl$.
C	56,49	56,99
H	8,65	8,44
Az	6,90	7,38
Cl	17,95	18,72

Le nitrosochlorure de campholène $C^9H^{16}AzOCl$ se présente sous l'aspect d'une masse cristalline bleu indigo, d'odeur camphrée, fondant à 25° quand on le chauffe rapidement.

Il se décompose dès la température ordinaire, en perdant de l'acide chlorhydrique; il devient pâteux, puis se liquéfie complètement au bout de quelques heures, en devenant vert. Enfin, au bout de vingt-quatre heures, ce n'est plus qu'une résine jaunâtre.

Complètement insoluble dans l'eau ou les lessives alcalines, il se dissout au contraire facilement dans l'alcool et l'éther. Ces dissolutions, évaporées, ne fournissent que des produits résineux.

La potasse alcoolique le décompose avec formation d'éther nitreux et de chlorure de potassium. La solution alcoolique étendue d'eau ne laisse séparer qu'une partie du campholène régénéré, l'autre partie s'est résinifiée.

TROISIÈME PARTIE.

CONSTITUTION DE L'ACIDE CAMPHOLIQUE.

Nous avons vu que l'acide campholique dérive du camphre par fixation d'une molécule d'eau. Il est donc naturel de faire dériver sa formule de constitution de celles admises pour le camphre. Or, les savants sont à peu

près d'accord aujourd'hui pour figurer la constitution du camphre, soit par la formule de Kekulé ([1]), soit par celle de M. Bredt ([2]), qui diffèrent l'une de l'autre par l'existence d'une double liaison dans la première,

Formule de Kekulé. Formule de M. Bredt.

```
        CH3                    CH3
        |                      |
        C                      C
      //  \                 /  |  \
   HC       CO          H2C    |    CO
    |    ..|..           |     |  ..|..
   H2C      CH2         H2C    |    CH2
      \   /                 \  |  /
       CH                      C
       |                       |
       C3H7                    C3H7
```

la seconde ayant une liaison entre les deux carbones en position para qui possèdent chacun une chaîne latérale.

Sur chacune de ces formules, nous pouvons fixer une molécule d'eau de deux manières différentes, soit en rompant la chaîne fermée au point indiqué par la ligne pointillée, soit en la laissant subsister.

Nous aurons ainsi :

Avec la formule de Kekulé :

```
        CH3                    CH3
        |                      |
        COH                    C
      /   \                  //  \
   H2C      CO           HC       CO2H
    |       |             |
   H2C      CH2          H2C      CH3
      \   /                  \   /
       CH                     CH
       |                      |
       C3H7                   C3H7
        I.                     II.
```

([1]) Kekulé, *Liebig's Annalen der Chemie*, 1873.
([2]) Bredt, *Berichte der deuts. chem. Ges.*, 1884.

Avec la formule de M. Bredt.

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH^3 & \\
 & | & \\
 & COH & \\
H^2C & \diagup\;\diagdown & CO \\
| & & | \\
H^2C & \diagdown\;\diagup & CH^2 \\
 & CH & \\
 & | & \\
 & C^3H^7 & \\
 & \text{III.} &
\end{array}
\qquad\qquad
\begin{array}{ccc}
 & CH^3 & \\
 & | & \\
 & C & \\
H^2C & \diagup\;|\;\diagdown & CO^2H \\
| & | & \\
H^2C & \diagdown\;|\;\diagup & CH^3 \\
 & C & \\
 & | & \\
 & C^3H^7 & \\
 & \text{IV.} &
\end{array}
$$

Les formules I et III sont identiques.

Voyons laquelle de ces formules répond le mieux aux propriétés et au mode de formation de l'acide campholique.

M. Kachler (1) a montré que le camphre, chauffé à reflux pendant deux cent quatre-vingts heures avec une solution alcoolique de potasse, donne de l'acide campholique, réaction qui a quelque analogie avec la transformation de la biphénylènecétone en acide orthophénylbenzoïque sous l'influence des alcalis :

$$
\begin{array}{l} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{array}\!\!\!>CO + H^2O = \begin{array}{l} C^6H^4.CO^2H \\ | \\ C^6H^5 \end{array}
$$

$$
C^8H^{14}\!<\!\begin{array}{l} CO \\ | \\ CH^2 \end{array} + H^2O = C^8H^{14}\!<\!\begin{array}{l} CO^2H \\ \\ CH^3 \end{array}.
$$

Mais cette analogie n'existe plus dans la décomposition par la chaleur des sels de chaux des acides orthophénylbenzoïque et campholique. En effet, le campholate de chaux donne le campholène C^9H^{16} et de l'oxyde de carbone, tandis que l'orthophénylbenzoate de chaux donne la biphénylènecétone.

De plus, j'ai montré :

1° Que l'acide campholique jouit de propriétés acides plus faibles que l'acide carbonique, qui le précipite de ses solutions alcalines;

(1) KACHLER, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. XVI^2, p. 267.

2° Qu'il n'a aucune action sur l'orangé III de Poirier;

3° Que son sel ammoniacal est tout à fait instable;

4° Que sa vitesse et sa limite d'éthérification sont de beaucoup inférieures à la vitesse et à la limite d'éthérification d'aucun acide connu;

5° Que ses éthers ne sont pas saponifiables par ébullition prolongée avec la potasse alcoolique.

Enfin, M. Kachler avait déjà observé que l'acide campholique ne s'éthérifie pas par l'action de l'alcool et de l'acide chlorhydrique.

Tous ces faits indiquent que ce n'est pas un acide proprement dit.

M. Ostwald ([1]) a montré que l'acide campholique avait un coefficient de conductibilité électrique de 0,00044, tandis que le coefficient de conductibilité le plus faible qu'il ait obtenu, dans ses expériences sur les acides monobasiques, est 0,0014. Une semblable différence le conduisit à rejeter la fonction carboxylique et à admettre dans la formule de l'acide campholique l'existence d'un atome de carbone uni, d'une part, au groupement acétonique CO et, d'autre part, à un oxhydrile OH.

Telle est précisément la formule I proposée par M. Friedel ([2]). Cette formule fait de l'acide campholique un composé possédant à la fois les fonctions d'alcool et d'acétone. Le voisinage du groupe CO imprimerait à l'oxhydrile alcoolique un caractère acide. On connaît aujourd'hui beaucoup de corps du même genre qui, n'étant pas des acides, sont cependant susceptibles de donner des combinaisons métalliques stables. La propriété acide de ces corps serait due à l'accumulation de l'oxygène dans la molécule au voisinage de l'hydrogène susceptible d'être substitué par un métal. Tel est, par exemple, le cas de

([1]) Ostwald, *Zeitschrift für phys. Chem.*, t. III, p. 405.

([2]) Friedel, *Dictionnaire de Wurtz*, 2e supplément, p. 872.

l'acétylacétone de M. Combes [1] ou celui de la désoxybenzoïne de M. Meyer.

La transformation de l'acide campholique en acide camphorique par oxydation, au moyen de l'acide nitrique, vient encore appuyer cette manière de voir.

En effet, M. Friedel [2] a montré que la constitution de l'acide camphorique pouvait être représentée par la formule

$$\begin{array}{ccc} & CO^2H & \\ & | & \\ & COH & \\ H^2C & \diagup \quad \diagdown & CO \\ | & & | \\ H^2C & \diagdown \quad \diagup & CH^2 \\ & CH & \\ & | & \\ & C^3H^7 & \end{array}$$

qui ne diffère de celle proposée plus haut, pour l'acide campholique, que par le remplacement du groupe CH^3 par un groupe CO^2H, transformation facile à admettre dans une oxydation. Disons enfin que cette formule s'applique au fait que l'acide campholique se comporte comme un corps saturé.

Voyons maintenant comment la formule proposée permettrait de représenter les dérivés de l'acide campholique.

Les *campholates* auraient pour formule :

$$\begin{array}{ccc} & CH^3 & \\ & | & \\ & COM & \\ H^2C & \diagup \quad \diagdown & CO \\ | & & | \\ H^2C & \diagdown \quad \diagup & CH^2 \\ & CH & \\ & | & \\ & C^3H^7 & \end{array}$$

On conçoit alors que les sels soient décomposés par

---

(1) COMBES, *Annales de Chimie et de Phys.*, 6e série, t. XII, p. 207.

(2) FRIEDEL, *Comptes rendus*, 14 décembre 1891.

l'acide carbonique et que le sel ammoniacal soit décomposé par l'eau.

Les *éthers campholiques* seraient représentés de la manière suivante :

$$\begin{array}{ccc} & CH^3 & \\ & | & \\ & COR & \\ H^2C & \diagup\;\diagdown & CO \\ | & & | \\ H^2C & \diagdown\;\diagup & CH^2 \\ & CH & \\ & | & \\ & C^3H^7 & \end{array}$$

qui en fait des éthers mixtes. On s'explique qu'ils ne soient pas saponifiés par les alcalis dans les conditions ordinaires et que les acides les saponifient avec facilité.

De même, l'*amide campholique* résiste beaucoup à la saponification alcaline. La formule suivante en rendrait compte :

$$\begin{array}{ccc} & CH^3 & \\ & | & \\ & CAzH^2 & \\ H^2C & \diagup\;\diagdown & CO \\ | & & | \\ H^2C & \diagdown\;\diagup & CH^2 \\ & CH & \\ & | & \\ & C^3H^7 & \end{array}$$

Le corps serait neutre, bien qu'il possède le groupement fonctionnel des amines à cause du voisinage des groupes CO et AzH^2.

Nous avons vu que M. Errera a transformé successivement l'amide campholique en nitrile, celui-ci en amine et, enfin, l'amine en alcool correspondant. Or, l'alcool obtenu ainsi par transformation régulière est un alcool tertiaire, comme l'a montré ce savant, en prenant sa vitesse et sa limite d'éthérification, et en montrant qu'il se décompose facilement, sous l'influence de la chaleur, en eau et carbure incomplet.

Si l'on admettait la présence d'un carboxyle dans l'acide campholique, on devrait obtenir, par cette série de transformations, un alcool primaire, à moins de supposer qu'il s'est fait une transposition moléculaire.

$$\underbrace{C^9H^{17}CO^2H}_{\text{Acide.}} \text{ donnant } \underbrace{C^9H^{17}COAzH^2}_{\text{Amide.}}, \text{ puis } \underbrace{C^9H^{17}.CAz}_{\text{Nitrile.}},$$

$$\underbrace{C^9H^{17}.CH^2.AzH^2}_{\text{Amine.}}, \text{ enfin } \underbrace{C^9H^{17}CH^2OH}_{\text{Alcool.}};$$

Au contraire, la formule de M. Friedel s'applique bien à ces faits :

```
        CH³                CH³                 CH³
        |                  |                   |
        COH                C.AzH²              C —  Az
       /   \              /   \               /   \
  H²C       CO       H²C       CO        H²C       C//
    |       |          |       |           |       |
  H²C       CH²      H²C       CH²       H²C       CH²
       \   /              \   /               \   /
        CH                 CH                  CH
        |                  |                   |
        C³H⁷               C³H⁷                C³H⁷
      Acide.              Amide.             Nitrile.

              CH³                 CH³
              |                   |
              C.AzH²              C.OH
             /   \               /   \
        H²C       CH²       H²C       CH²
          |       |           |       |
        H²C       CH²       H²C       CH²
             \   /               \   /
              CH                  CH
              |                   |
              C³H⁷                C³H⁷
            Amine.              Alcool.
```

L'établissement des formules des autres dérivés de l'acide campholique se fait sans difficulté.

Enfin, nous savons que l'acide campholique, traité par l'anhydride phosphorique, donne le campholène C^9H^{16} ou tétrahydropseudocumène, avec départ d'eau et d'oxyde de carbone.

La formule proposée permet de comprendre cette réaction.

Il y aurait départ d'oxyde de carbone avec rupture de la chaîne, et formation d'une nouvelle chaîne fermée en C^6 par le départ d'une molécule d'eau entre l'oxhydryle et l'hydrogène d'un des deux CH^3 du groupe isopropyle.

En même temps, un H du même groupe CH^3 se porterait sur le CH^2 voisin du groupe CO.

CH^3
C.(OH)
H^2C (CO)
H^2C CH^2
CH
CH
H^3C CH^2(H)

donnant

CH^3
C
H^2C CH
H^2C $CH - CH^3$
CH
CH^3

CONCLUSIONS.

Dans la première Partie de ce travail, j'ai donné un procédé de préparation de l'acide campholique permettant de l'obtenir facilement; les méthodes indiquées jusqu'ici étaient pénibles ou ne donnaient que de faibles rendements.

Mis ainsi en possession de plusieurs kilogrammes de cet acide, j'ai pu préparer :

1° Un certain nombre de ses sels inconnus ou incomplètement étudiés;

2° Ses éthers méthylique, éthylique, isopropylique, isobutylique, amylique, phénolique;

3° Son anhydride, son anilide, son hydrazide;

4° Le dicampholyle, l'alcool mono-atomique correspondant et son éther acétique;

5° Le cyanure de campholyle.

J'ai, de plus, étudié sur l'acide campholique :

1° L'action de l'acide iodhydrique, qui le transforme en

dérivés hydrogénés du pseudocumène et du mésitylène;

2° L'action des acides chlorhydrique et bromhydrique, qui donne naissance au campholène;

3° L'action de l'acide sulfurique, qui donne naissance au dicampholène.

Dans la deuxième Partie, j'ai montré que le campholène se comportait, à l'égard des réactifs, comme un tétrahydrure benzénique, en préparant son iodhydrate, son nitrosochlorure et en constatant que l'acide sulfurique le transforme en un carbure plus condensé, le dicampholène, et en un autre, l'hexahydropseudocumène, renfermant 2 atomes d'hydrogène de plus que lui.

Ensuite, j'ai étudié l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique sur le campholène, et j'ai montré qu'il se formait ainsi ce même carbure C^9H^{18}, que ses propriétés identifient avec l'hexahydropseudocumène.

J'en ai conclu que le campholène est un tétrahydropseudocumène.

Dans la troisième Partie, j'ai réuni les faits, presque tous contenus dans ce Mémoire, qui prouvent que le corps appelé *acide campholique* ne se comporte pas comme un véritable acide, et j'ai montré que ses propriétés répondaient plutôt à la constitution proposée par M. Friedel, qui en fait un composé possédant à la fois les fonctions d'un alcool et d'une acétone.

SUR QUELQUES MODÈLES NOUVEAUX DE FOURS ÉLECTRIQUES A REVERBÈRE ET A ÉLECTRODES MOBILES;

PAR M. HENRI MOISSAN.

La découverte du chalumeau à oxygène par Henri Sainte-Claire Deville et Debray a rendu de grands services à la

Chimie. Non seulement, au moyen de cet appareil, il a été facile de fondre et d'affiner le platine, d'obtenir des alliages nouveaux, mais on a pu aussi étendre et généraliser un certain nombre de questions de Chimie minérale.

La température que l'on peut atteindre avec cet appareil alimenté par le gaz d'éclairage et d'oxygène est d'environ 2000°. On sait que Deville et Debray n'ont pu trouver que la chaux vive pour résister à cette température élevée.

Ayant eu besoin, dans mes recherches relatives aux différentes variétés de carbone, de soumettre des métaux à une température supérieure à 2000°, j'ai songé à utiliser la chaleur fournie par l'arc électrique.

Le problème à résoudre était théoriquement très simple; il consistait à placer dans une cavité aussi petite que possible et à une certaine distance au-dessus de la substance à chauffer, un arc de grande intensité. Les difficultés se sont présentées lorsque nous avons voulu traduire cet énoncé en un modèle maniable et peu coûteux.

Les appareils que je décris dans ce Mémoire sont les premiers dans lesquels on ait nettement séparé l'action calorifique du courant de son action électrolytique.

Antérieurement à nos recherches, différentes tentatives avaient été faites pour utiliser la grande chaleur fournie par l'arc électrique. Nous devons rappeler en particulier l'étude de Deprez portant pour titre : *Fusion et volatilisation des corps réfractaires. Note sur quelques expériences faites avec le triple concours de la pile voltaïque, du Soleil et du chalumeau* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, p. 755 ; 1849). A la suite de ce premier travail, Deprez utilisa plus spécialement la chaleur produite par l'arc d'une pile puissante. *Notes sur la fusion et la volatilisation des corps* (*Comptes rendus*, t. XXIX, p. 48, 545, 712). Nous rappellerons, dans nos différents Mémoires, les résultats obtenus par ce savant.

Dans l'étude de Deprez et dans quelques autres similaires, les matières que l'on voulait mettre en réaction étaient placées dans l'arc même. Dans ces conditions, la vapeur de carbone et les impuretés des électrodes, qui le plus souvent sont loin d'être négligeables, interviennent rapidement et compliquent beaucoup les conditions de l'expérience ([1]).

Nous ferons la même objection aux nombreux modèles de fours électriques industriels. Je ne rappellerai que pour mémoire les fours de Siemens, de Cowles, de Graban et d'Acheson.

Dans les premiers de ces appareils, le creuset formait l'une des électrodes et le courant traversait la masse à fondre de façon qu'il était difficile d'établir la part qui revenait dans l'expérience à l'action électrique du courant et celle qui était due à l'élévation de température de l'arc. Dans le four d'Acheson, une âme en graphite placée au milieu des matières à combiner servait de conducteur et divisait le courant en formant un grand nombre d'arcs plus petits et d'intensité variable. A la place d'un arc unique, on se trouvait en présence d'une cascade d'arcs dont la puissance calorifique changeait à tout instant.

Au contraire, dans les appareils que nous allons décrire, l'arc possède une grande régularité pendant toute la durée de l'expérience et son maniement est des plus faciles.

Le four électrique qui nous a servi dans nos premières études sur la reproduction du diamant s'est peu à peu modifié, au fur et à mesure que la question a pris une plus grande étendue, et nous résumerons dans ce Mémoire une série de modèles simples et pratiques que nous avons divisés de la façon suivante :

1° Four électrique en chaux vive;

([1]) L'action produite par les impuretés des électrodes est d'autant plus importante que l'on opère sur de petites quantités de matière et pendant un temps très court.

2° Four électrique en carbonate de chaux pour creusets;

3° Four électrique à tube;

4° Four électrique continu;

5° Four à plusieurs arcs.

Nos premières expériences sur le mode de chauffage par l'arc électrique ont été faites à l'École de Pharmacie, où nous ne disposions que d'une machine à gaz de quatre chevaux. La petite dynamo que nous employions à cette époque était du système Gramme.

Elle fournissait un courant de 35 à 40 ampères et de 55 volts.

Pour employer un courant plus puissant, nous avons poursuivi nos études au Conservatoire des Arts et Métiers, où le Directeur, M. le colonel Laussedat, a bien voulu mettre à notre disposition les ressources de ce bel établissement.

Dans ces conditions, nous avons pu utiliser, et cela pendant plusieurs années, une machine à vapeur de 45 chevaux qui actionnait une dynamo du système Edison. Le courant obtenu pouvait atteindre 420 ampères et 80 volts.

Lorsque nous avons eu besoin de courants plus intenses, nous nous sommes adressé à l'industrie, et M. Fontaine, de la Société Gramme, a de suite consenti à nous prêter une de ses dynamos actionnée par une machine de 100 chevaux.

Enfin, comme nous voulions pousser nos recherches plus loin, M. Meyer, directeur de la Société Edison, nous a gracieusement offert de venir travailler à l'usine centrale d'éclairage de l'avenue Trudaine qui tous les soirs met en mouvement une force de 1200 chevaux.

Dans de nombreuses expériences, nous en avons utilisé 150 et même 300 et, pour le but scientifique que nous poursuivions, il nous a semblé inutile d'aller au delà.

C'est un devoir agréable pour moi d'adresser mes sincères remercîments à tous ceux qui ont bien voulu mettre de pareils moyens de recherche à ma disposition et qui par cela même sont devenus mes collaborateurs.

FOUR ÉLECTRIQUE EN CHAUX VIVE.

Notre premier modèle de four électrique que nous avons présenté à l'Académie des Sciences en décembre 1892 était en chaux vive ([1]). Il se composait de deux briques de chaux bien dressées et appliquées l'une sur l'autre. La brique inférieure porte une rainure longitudinale qui reçoit les deux électrodes, et au milieu se trouve une petite cavité servant de creuset (*fig.* 1). Cette cavité peut être

Fig 1.



Schéma du four électrique.

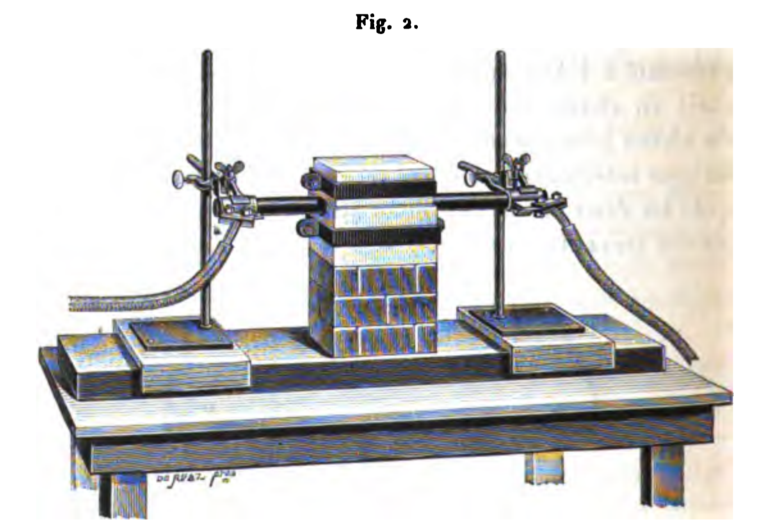
plus ou moins profonde et contient une couche de quelques centimètres de la substance sur laquelle doit porter l'action calorifique de l'arc. On peut aussi y installer un petit creuset de charbon renfermant la matière qui doit être calcinée. La brique supérieure est légèrement creusée dans la partie qui se trouve au-dessus de l'arc. Comme la puissance calorifique du courant ne tarde pas à fondre la surface de la chaux et à lui donner par cela même un beau poli, on obtient dans ces conditions un dôme qui

([1]) HENRI MOISSAN, *Sur un nouveau modèle de four électrique* (*Comptes rendus*, t. CXV, p. 988).

réfléchit toute la chaleur sur la petite cavité qui contient le creuset.

Les électrodes sont rendues facilement mobiles au moyen de deux supports que l'on déplace ou mieux de deux glissières qui se meuvent sur un madrier (*fig.* 2).

Fig. 2.



Four électrique pour courants de 70 volts et 400 ampères.

Ce qui différencie ce four électrique de ceux employés jusqu'ici, c'est que la matière à chauffer ne se trouve pas en contact avec l'arc électrique, c'est-à-dire avec la vapeur de carbone.

Cet appareil est un four électrique à réverbère avec électrodes mobiles. Ce dernier point a aussi son importance, car la mobilité des électrodes donne une très grande facilité pour établir l'arc, pour l'étendre ou le raccourcir à volonté; en un mot, elle simplifie beaucoup la conduite des expériences.

Disposition du four. — Dans nos premières recherches, ainsi que nous l'avons fait remarquer précédemment, nous

avons employé une petite machine Gramme actionnée par une machine à gaz de 4 chevaux. Le plus souvent, le courant qui traversait le four indiquait 35 à 40 ampères et 55 volts. Dans ces conditions, la brique inférieure en chaux vive avait pour dimension 16^{cm} à 18^{cm} de long sur 15^{cm} de large et sur 8^{cm} d'épaisseur. La partie inférieure qui formait le couvercle présentait la même surface avec une épaisseur de 5^{cm} à 6^{cm}.

Cette grandeur d'appareil est encore suffisante pour un courant de 100 à 125 ampères et de 50 à 60 volts.

Lorsque l'on utilise des courants à plus haute tension, il est utile d'augmenter de 2^{cm} ou 3^{cm} les trois dimensions du four. Avec des fours de 22^{cm} à 25^{cm} de long, on peut très bien employer l'arc d'un courant de 450 ampères et 75 volts.

La chaux employée dans ces recherches était une chaux légèrement hydraulique appartenant au bassin parisien et dite « du banc vert ». Elle se taille et se tourne avec facilité. C'est d'ailleurs celle que Deville et Debray ont préconisée pour leurs petites fusions de platine.

Électrodes. — Les électrodes étaient formées par des cylindres de charbon aussi exempts que possible de matières minérales; nous avons rencontré quelques difficultés au début de ces recherches pour les obtenir de l'industrie dans de bonnes conditions de pureté.

Ces électrodes doivent être faites avec du charbon de cornue réduit en poudre et choisi dans le dôme de la cornue. Cette poussière de charbon est lavée aux acides pour la débarrasser autant que possible du fer qu'elle contient; elle est ensuite lavée et calcinée et finalement agglomérée au moyen de goudron. Les cylindres sont formés par une pression qui doit être très élevée et très régulière; enfin, ils sont séchés avec précaution et calcinés à une température très élevée (1).

(1) Au début de ces expériences, j'ai employé des électrodes en charbon de cornue, faites au tour. Sous l'action de l'arc, l'extrémité

On doit rechercher si, pour en faciliter la fabrication, on n'a pas ajouté au charbon soit de l'acide borique, soit des silicates; nous refusions tout charbon qui contenait ces matières et qui renfermait plus de 1 pour 100 de cendres.

Pour les petits fours en chaux vive, nous employions des électrodes de 20^{cm} de longueur et de 12^{mm} de diamètre. Avec les tensions de 120 ampères et de 50 volts, nous prenions des cylindres de 40^{cm} de longueur et de 16^{mm} à 18^{mm} de diamètre. Lorsque l'on marche avec une machine de 40 à 45 chevaux on emploie des électrodes de 40^{cm} de longueur et de 27^{mm} de diamètre.

Les extrémités des électrodes entre lesquelles l'arc devait jaillir étaient taillées en cônes bien pointus. Cette précaution est importante, surtout pour les petites tensions. Lorsqu'on l'oublie, il est parfois très difficile de rallumer l'arc lorsqu'il s'est éteint au début de l'expérience. Avec les tensions de 350 ampères et 60 volts, nous n'employions qu'une seule électrode terminée en pointe; la section de l'autre restait plane. D'ailleurs toute difficulté disparaît aussitôt que le four est chaud et qu'il est rempli de vapeurs bonnes conductrices qui permettent d'étendre l'arc et au besoin de le rallumer avec la plus grande facilité.

Les câbles qui amènent le courant sont réunis aux charbons au moyen de mâchoires de cuivre, serrées par des écrous. Ce dispositif est déjà employé depuis longtemps dans l'industrie pour les courants à tension élevée.

Creusets. — Pendant la première période de nos recherches, nous avons employé des creusets en charbon de cornue qui étaient faits au tour et en un seul morceau. Ces creusets ont la forme d'un cylindre et portent deux encoches placées aux extrémités d'un même diamètre et

---

de ces électrodes s'élargit en forme d'éventail, au moment où le carbone se transforme en graphite. Ce fait avait été déjà signalé par Depretz (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 716).

assez grandes pour laisser passer avec facilité les électrodes.

Avec des machines de 4 à 8 chevaux nous avons employé des creusets de 3^{cm} de diamètre extérieur et de 2^{cm} de diamètre intérieur. Leur hauteur était de 4^{cm} et l'encoche avait $1^{cm},5$ de profondeur.

Ces creusets en charbon de cornue ont l'inconvénient de se gonfler beaucoup lorsqu'ils se transforment en graphite sous l'action calorifique de l'arc. A notre demande, plusieurs industriels nous ont fabriqué des creusets en aggloméré faits au moule, par compression et d'une seule pièce, qui ont conservé leur forme sous l'action des températures les plus élevées. Après l'expérience, on les trouve formés par un feutrage assez fin de lamelles de graphite possédant une rigidité suffisante.

Il est utile de maintenir un espace annulaire vide autour du creuset, de façon que les rayons calorifiques réfléchis par le dôme puissent l'envelopper complètement.

Il ne faut pas oublier non plus que la chaux est facilement réduite à ces hautes températures par le carbone pour fournir un acétylure de calcium ([1]). Lorsque l'on veut chauffer un creuset dans ce four en chaux, il faut donc avoir soin de tasser une couche de magnésie au fond de la cavité du four. L'oxyde de magnésium est en effet le seul oxyde irréductible par le charbon que nous ayons rencontré.

Lorsque l'expérience dure assez longtemps, la magnésie peut fondre, se combiner à la chaux déjà liquide qui existe dans le four, se volatiliser même sans fournir de carbure.

Conduite de l'expérience. — Prenons comme exemple l'expérience qui démontre la volatilisation de la chaux vive.

([1]) H. Moissan, *Préparation d'un acétylure de calcium cristallisé; propriétés de ce nouveau corps* (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 501).

Nous n'avons pas besoin ici de creuset, puisque nous opérons sur la matière même du four. On commence par découper dans la brique inférieure une petite cavité de 2^{cm} à 3^{cm} de profondeur. Les électrodes sont ensuite placées dans les rainures et fixées par une pince aux montants que supportent les glissières (voir *fig.* 2), enfin rapprochées à 2^{cm} ou 3^{cm} l'une de l'autre, de façon que la première se trouve exactement au-dessus du centre de la cavité. On fait passer le courant de la dynamo dans le circuit et, en approchant lentement la seconde électrode de la première, on établit le contact et l'arc jaillit.

On perçoit aussitôt une odeur très pénétrante d'acide cyanhydrique. La petite quantité de vapeur d'eau qui se trouve dans les électrodes fournit, avec le carbone, de l'acétylène. Ce gaz, en présence de l'azote que renferme le four au début de l'expérience, réalise, sous l'action puissante de l'arc, la belle synthèse de l'acide cyanhydrique découverte par M. Berthelot.

La lumière émise par le four électrique, colorée par la flamme du cyanogène, a pris tout d'abord une belle teinte pourpre qui disparaît bientôt. Il faut avoir soin dès le début de ne pas trop écarter les électrodes; lorsque le four est encore froid, l'arc s'éteint avec facilité. Quelques instants plus tard, il n'en est plus de même; on peut alors donner à l'arc une longueur un peu plus grande. Au début l'arc même avec des courants intenses n'atteint pas 1^{cm}; tandis qu'à la fin de l'expérience, il possède en général une longueur de 2^{cm} à $2^{cm}\frac{1}{2}$. Si le four est rempli d'une vapeur métallique bonne conductrice (aluminium par exemple), on doit éloigner les électrodes de 5^{cm} à 6^{cm}. La grandeur de l'arc sera donc réglée d'après la marche du voltmètre et de l'ampère-mètre, de façon à avoir toujours une résistance à peu près constante et à maintenir la dynamo dans son régime normal.

Après trois à quatre minutes avec un courant de 360 am-

pères et 70 volts, les électrodes ne tardent pas à rougir; des flammes éclatantes de 40^{cm} à 50^{cm} de longueur jaillissent avec force par les ouvertures qui donnent passage

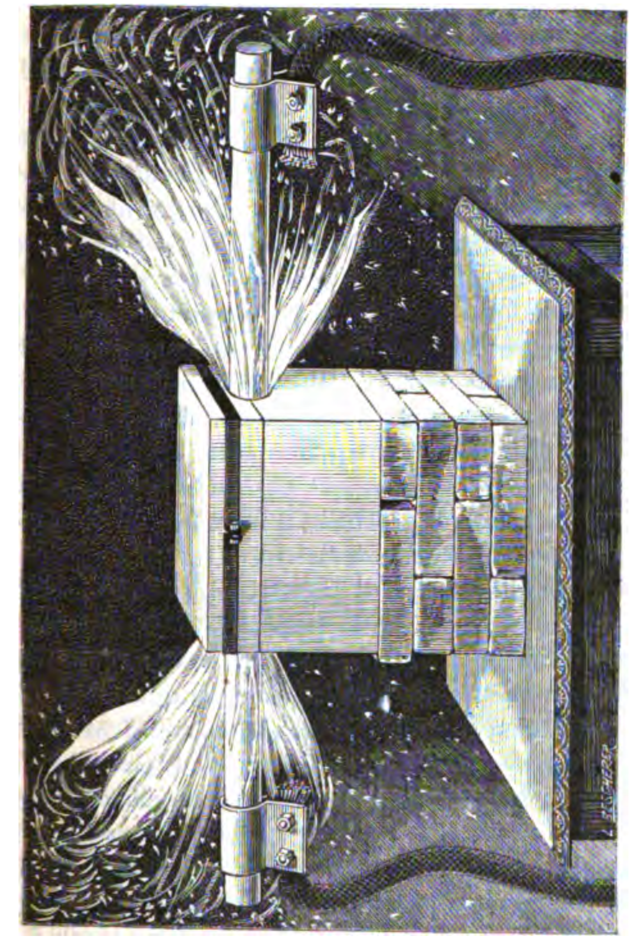


Fig. 3.

Four électrique en marche.

aux électrodes de chaque côté du four (*fig.* 3). Ces flammes sont surmontées de torrents de fumées blanches qui sont produites par la volatilisation de la chaux et qu'il est facile de condenser en partie sur un corps froid.

Ces vapeurs se répandent dans l'atmosphère et restent plusieurs heures en suspension.

Avec un courant de 400 ampères et 80 volts l'expérience se réalise en cinq à six minutes; sous l'action d'un courant de 800 ampères et de 110 volts, on peut volatiliser en cinq minutes une centaine de grammes d'oxyde de calcium.

Au début de la chauffe, l'arc possède une certaine mobilité et le four ronfle beaucoup, mais en peu d'instants les vapeurs métalliques augmentent la conductibilité, l'écoulement de l'électricité se fait avec régularité et sans bruit. La chaleur et la lumière deviennent alors très intenses à l'intérieur du four. Lorsque l'expérience est terminée, on enlève la brique de chaux supérieure et l'on remarque de suite que la partie soumise à l'action calorifique de l'arc est absolument fondue. Avec une machine de 50 à 100 chevaux, il se forme souvent sur le couvercle de véritables stalactites de chaux fondue qui ont coulé lentement du dôme, puis qui se sont solidifiées à la fin de l'expérience; ils ont ensuite l'apparence de la cire.

La conductibilité de la chaux vive est tellement faible que l'on peut conserver sur la main cette brique de chaux retournée, dont la partie externe a été portée à une si haute température qu'elle est fondue et qu'elle continue à émettre par rayonnement une énorme quantité de chaleur et de lumière. Cette mauvaise conductibilité de la chaux vive a été entièrement favorable à nos expériences; elle empêche la déperdition de cette chaleur que nous cherchons à emmagasiner dans le plus petit espace possible. Aussi, comme la magnésie est bien meilleure conductrice de la chaleur que la chaux, lorsque nous avons essayé de fabriquer un four électrique entièrement en magnésie, les résultats ont été très inférieurs. Un four de même forme construit en charbon, bien que les électrodes aient été isolées au moyen de tubes de magnésie, a donné à

cause de sa conductibilité une perte énorme de calorique.

Après l'expérience le charbon positif ne présente que peu d'usure, tandis que le négatif est rongé plus ou moins profondément. Les extrémités des électrodes, sur une longueur de 8^{cm} à 10^{cm}, sont entièrement transformées en graphite.

Lorsque l'on emploie des courants à haute tension, il est très utile de prendre certaines précautions et d'isoler avec soin les conducteurs.

Lorsque le four est en pleine marche sous l'action d'une machine de 100 chevaux, et que les vapeurs qui l'emplissent sont bonnes conductrices du courant, il arrive parfois qu'il se produit un courant dérivé et que l'on éprouve quelques secousses au moment où les mains sont mises en contact avec les supports ou les électrodes.

D'ailleurs, même avec des courants de 30 ampères et 50 volts tels que ceux employés au début de cette étude, il est indispensable de ne pas exposer le visage à une action prolongée de la lumière électrique et de toujours garantir les yeux avec des lunettes à verres très foncés. Les coups de soleil électrique ont été fréquents au début de ces recherches et l'irritation produite par l'arc sur les yeux peut amener des congestions très douloureuses. Ce sont surtout les petites tensions qui produisent ce dernier accident parce que, la chaleur étant plus faible, on veut regarder ce qui se produit pendant la marche du four.

Dans toutes nos recherches, nous n'avons employé que des courants continus.

Enfin, il est un dernier point sur lequel on ne saurait trop appeler l'attention des savants ou des industriels qui voudront répéter ces expériences. Lorsque l'on emploie un four en pierre calcaire, il se forme une grande quantité d'acide carbonique. Ce composé, au contact des électrodes portées au rouge et de la vapeur de carbone, produit d'une façon continue un dégagement d'oxyde de carbone. Les

cylindres de charbon qui constituent les électrodes en fournissent aussi une petite quantité.

Ce gaz n'est brûlé qu'incomplètement et si l'on ne prend pas de grandes précautions pour ventiler le local dans lequel se font ces expériences, les opérateurs ne tardent pas à présenter les symptômes de l'empoisonnement par l'oxyde de carbone. On éprouve d'abord des céphalies intenses, des nausées et une lassitude générale. Il est indispensable, dans ces conditions, de se soustraire pendant plusieurs semaines à ce dégagement toxique d'oxyde de carbone que l'on n'évite jamais complètement.

Ce premier modèle de four électrique en chaux nous a servi à étudier la cristallisation des oxydes métalliques, à préparer le graphite foisonnant, à établir la facile volatilisation du platine et la solubilité du carbone dans le silicium, dans le platine et dans un grand nombre de métaux.

La difficulté de trouver (surtout en hiver) des blocs de chaux un peu grands, non gercés et bien homogènes, nous a fait substituer assez rapidement le carbonate de chaux ou pierre à bâtir à la chaux vive. Cependant, j'emploie encore aujourd'hui ce modèle de four quand je tiens à éviter les dégagements abondants d'acide carbonique. Dans l'affinage de certains métaux, du chrome par exemple, on utilise encore ce modèle de four électrique.

FOUR ÉLECTRIQUE EN CARBONATE DE CHAUX POUR CREUSETS.

On peut remplacer, comme l'ont indiqué Deville et Debray à propos de leurs grandes fusions de platine, la chaux vive par un bloc de pierre de Courson ou de tout autre carbonate naturel contenant peu de silicium ([1]).

Ce carbonate de chaux que l'on choisit à grain fin pos-

([1]) *Procès-Verbaux de la Commission internationale du mètre.* Exposé de la situation des travaux au 1er octobre 1873; p. 9.

sède deux avantages : d'abord de présenter une plus grande solidité, et ensuite de se rencontrer facilement en fragments aussi volumineux qu'on peut le désirer.

Disposition du four. — On donne à la pierre la forme d'un parallélépipède régulier dont la grandeur variera avec l'intensité du courant.

Avec une machine de 4 chevaux, le four sera formé par deux briques dont l'inférieure aura 10^{cm} de hauteur, 18^{cm} de longueur et 15^{cm} de largeur. Le couvercle présentera la même surface et une épaisseur de 10^{cm}.

Pour une machine de 45 chevaux, les dimensions seront les suivantes : hauteur de la brique inférieure 15^{cm}, largeur 20^{cm}, longueur 30^{cm}; couvercle, hauteur 11^{cm}.

Avec une machine de 100 chevaux, hauteur de la brique inférieure 20^{cm}, longueur 35^{cm}, largeur 30^{cm}; couvercle, hauteur 15^{cm}. Un semblable four, lorsqu'il est bien conduit, peut aisément servir à six ou huit expériences.

Si l'on emploie une force motrice supérieure, la forme du four peut varier suivant l'expérience à réaliser, et, comme la chaux à ces hautes tensions devient très volatile, il est bon de former la partie intérieure du four par un assemblage de plaques alternées de magnésie et de charbon. Nous décrirons plus loin ce dernier modèle.

Il est très important de dessécher avec soin les blocs de pierre qui servent de four. Pour cela, on les maintient pendant douze ou vingt-quatre heures à la partie supérieure d'un générateur à vapeur ou dans les cendres d'un foyer de machine ou de calorifère.

Lorsque le bloc de pierre est bien sec, il est rare qu'il se fendille sous l'action de la chaleur produite par l'arc électrique. Pour prévenir cet accident, nous avons l'habitude d'entourer le four et le couvercle d'une bande métallique, en ayant bien soin de la placer assez loin des électrodes, pour ne pas produire de court circuit. On peut aussi placer le parallélépipède inférieur dans une boîte de

tôle de dimensions voulues (*fig*. 3). Avant la dessiccation, on a percé, au milieu du bloc, un cylindre toujours plus grand que le creuset qu'il doit recevoir. Deux rainures permettent de faire glisser les électrodes et leur largeur dépend du diamètre de ces dernières.

Le creuset sera toujours placé sur un lit de magnésie, de façon à éviter la formation du carbure de calcium qui en peu d'instants mettrait le creuset hors d'usage. Il est utile aussi de laisser 1^{cm} ou 2^{cm} de jeu entre le creuset et la paroi cylindrique du four pour que la chaleur puisse rayonner librement tout autour.

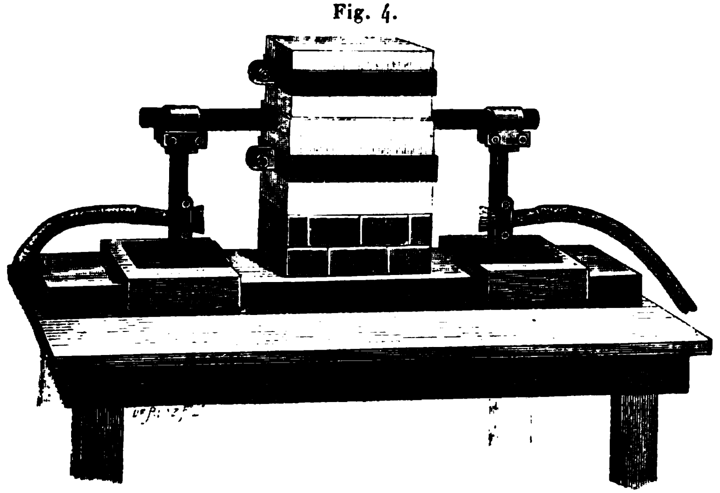
Lorsque l'on veut condenser les vapeurs de corps difficilement volatilisables à haute température, nous avons employé un tube métallique refroidi intérieurement par un courant d'eau. On sait que ce dispositif a fourni d'intéressants résultats à Deville dans ses belles recherches sur la dissociation.

Nous nous sommes servi dans ces expériences d'un tube de cuivre courbé en U de 15^{mm} de diamètre, et traversé par un courant d'eau ayant une pression d'environ 10 atmosphères. La partie courbée du tube en U était introduite dans le four électrique à 2^{cm} de l'arc au-dessus du creuset qui renfermait la substance à volatiliser; de plus, une feuille de carton d'amiante placée auprès de l'ouverture qui livrait passage au tube froid permettait de condenser les vapeurs métalliques qui sortaient du four en abondance. La température de l'eau qui traverse le tube de cuivre ne s'élève que de 2° ou 3°.

Électrodes. — Les diamètres des électrodes varient naturellement avec la force du courant, ainsi que nous l'avons indiqué à propos du four en chaux vive. Lorsque l'on dépasse 100 chevaux, on emploie des cylindres de charbon qui ont 50^{cm} de longueur et 4^{cm} de diamètre. Pour une force de 200 à 300 chevaux, nous avons pu marcher avec des électrodes de 5^{cm} de diamètre.

Dans ces derniers cas, la réunion des câbles souples qui amènent le courant aux électrodes de charbon présente une petite difficulté. On doit éviter avec soin tout contact qui ne serait pas parfait, car il se forme de suite un arc assez intense pour fondre la mâchoire et l'extrémité du câble. Pour éviter ces accidents, nous nous sommes servi

Fig. 4.



Four électrique avec supports pour courants de 110 volts et 1000 ampères.

de mâchoires de cuivre représentées dans la *fig.* 4. Le contact est assuré au moyen d'une toile métallique qui serre fortement l'extrémité de l'électrode en faisant plusieurs tours et qui est écrasée par la mâchoire.

Creusets. — Nous avons indiqué précédemment les précautions à prendre pour la fabrication des creusets.

Pour une machine de 45 chevaux, les creusets avaient 6^{cm} de hauteur, 6^{cm} de diamètre et 3^{cm} d'échancrure. Lorsqu'il s'agit de tensions élevées atteignant 800 ampères et 110 volts, le diamètre intérieur des creusets est de $7^{cm},5$, le diamètre extérieur de 9^{cm} et la hauteur extérieure de

10^{cm} sans échancrures. Dans ces creusets, on peut préparer en cinq ou six minutes 300^{gr} à 400^{gr} d'uranium ou de tungstène fondu.

Nous avons employé aussi des creusets en magnésie de même dimension; cette magnésie était préparée dans des conditions spéciales, ainsi que nous allons l'indiquer.

Emploi de plaques alternées de charbon et de magnésie. — Lorsque l'on emploie des courants ayant des tensions de 1200 à 1400 ampères et 100 volts, les fours en chaux, si leur cavité n'est pas très grande, sont rapidement mis hors d'usage. En enfermant l'arc intense produit par ce courant dans un four en pierre calcaire dont la cavité intérieure mesurait 10^{cm} de diamètre, nous avons obtenu les résultats suivants : fusion de la chaux qui coule comme de l'eau, volatilisation de cette dernière qui en quelques instants donne des torrents de fumées, sifflement de vapeurs par les ouvertures qui donnent passage aux électrodes, crépitations continues produites par de petits fragments de carbonate de chaux qui tombent dans la masse et sont immédiatement dissociés, projection de chaux fondue, enfin soulèvement du couvercle sous l'action des gaz et des vapeurs surchauffées. Dans ces conditions, l'expérience n'est plus très maniable. Si l'on augmente la cavité du four, l'arc peut alors donner de meilleurs résultats.

Lorsque l'on veut utiliser ces tensions élevées, il est bon de creuser au milieu de la pierre une cavité assez grande qui présente aussi la forme d'un parallélépipède et qui contient des plaques alternées de $0^{m},01$ d'épaisseur, d'abord de magnésie et ensuite de charbon. Ces plaques, au nombre de quatre, sont disposées de telle sorte que la magnésie soit toujours au contact de la chaux vive et la plaquette de charbon à l'intérieur du four. L'oxyde de magnésium étant irréductible par le charbon ne pourra donc disparaître que par volatilisation, tandis que, à ces

hautes températures, la chaux fondrait au contact du charbon, et produirait avec facilité un carbure de calcium liquide. Le dessus de la cavité du four peut se fermer de même par un ensemble de plaques de magnésie et de charbon, mais le plus souvent on se contentait d'un couvercle en pierre portant une cavité de forme ellipsoïdale de 3^{cm} à 4^{cm} de profondeur.

Un four disposé dans ces conditions peut marcher avec facilité pendant plusieurs heures et permet alors de réaliser des expériences de longue durée.

Préparation de la magnésie. — La magnésie employée dans ces expériences a été préparée d'après les indications de M. Schlœsing ([1]). Il faut, en effet, débarrasser cet oxyde des petites impuretés qu'il pourrait contenir et qui abaissent considérablement son point de fusion. Pour cela, l'hydrocarbonate de magnésie est calciné pendant plusieurs heures au four Perrot. Réduite ensuite en poudre fine, la magnésie obtenue est mise à digérer avec une solution étendue de carbonate d'ammoniaque, puis lavée à grande eau et calcinée à la plus haute température que puisse fournir un bon fourneau à vent. Par addition d'eau, on forme avec cette magnésie une pâte épaisse, qui, par compression dans des moules en bois, fournit des plaquettes que l'on abandonne à une dessiccation lente. Ces plaques sont enfin cuites au moufle ([2]).

Ainsi que M. Schlœsing l'a établi, cette magnésie ne présente plus de retrait à la température d'un fourneau à vent, et ne subit aucune action de la part des agents atmosphériques. Il va de soi que, aux températures du four électrique, elle donnera un nouveau retrait. Mais dans

([1]) SCHLŒSING, *Industrie de la magnésie* (*Comptes rendus,* t. CI, p. 131).

([2]) Cette magnésie, additionnée d'une petite quantité d'eau et comprimée très fortement à la presse hydraulique, fournit une masse très dure rayant le marbre et la fluorine.

ces nouvelles conditions, tout en restant très légère, elle prend un aspect cristallin et sa solidité augmente.

M. Ditte ([1]) a déjà démontré que, sous l'action de la chaleur, la magnésie se polymérisait facilement et que sa densité pouvait s'élever de 3,193 à 3,569. La magnésie des plaques du four électrique atteint une densité de 3,589 et celle qui a été fondue de 3,654. Nous avons démontré précédemment que la chaux fondue ou cristallisée au four électrique a la même densité que la chaux préparée à 800°. L'irréductibilité de la magnésie tient peut-être à ce pouvoir de polymérisation qu'elle possède.

Ce modèle de four électrique en pierre calcaire nous a permis de conduire nos expériences avec beaucoup plus de rapidité. C'est grâce à cet appareil que j'ai pu réaliser la reproduction du diamant noir et du diamant transparent et cristallisé, la préparation par kilogrammes et l'affinage du chrome, de l'uranium, de tungstène, du molybdène, du zirconium et du vanadium.

C'est lui qui m'a permis d'amener la silice et la zircone à l'état gazeux, de distiller ces composés, d'établir la volatilisation par la chaleur de l'arc, du cuivre, de l'aluminium, de l'or, du fer, de l'uranium, du silicium et du carbone. C'est encore dans ce modèle de four que j'ai pu préparer avec facilité le siliciure de carbone, le borure de carbone, le borure de silicium, les acétylures de calcium, de baryum et de strontium cristallisés, le carbure d'aluminium, les différents borures et siliciures cristallisés, etc.

Four électrique à tube. — La disposition du four à creusets que nous venons de décrire permet de chauffer des masses assez grandes à une température élevée, mais on ne peut éviter avec ce modèle de four l'action des gaz

([1]) Ditte, *De l'influence qu'exerce la calcination de quelques oxydes métalliques sur la chaleur dégagée pendant leur combinaison* (*Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 111 et 270).

qui emplissent l'appareil. Pendant toute la durée de l'expérience l'acide carbonique qui se produit par suite de la décomposition du carbonate de chaux est en grande partie transformé en oxyde de carbone. L'eau qui se rencontre toujours dans la pierre malgré une dessiccation aussi parfaite que possible fournit d'une façon constante un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

Voulant éviter l'action de ces gaz, dans certaines réactions, nous avons donné à notre four électrique la forme suivante :

Un bloc de pierre à grain fin (aussi complètement exempt de silice que possible) est coupé sous forme d'un parallélépipède possédant 15^{cm} de hauteur, 30^{cm} de longueur et 25^{cm} de largeur.

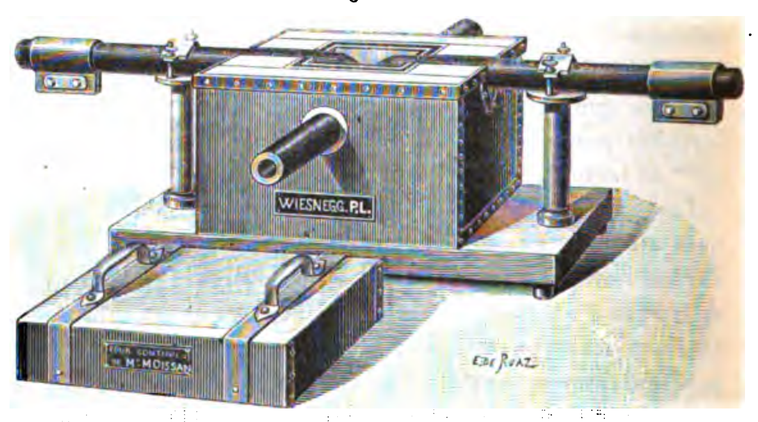
Les parois de la cavité intérieure sont garnies de plaques alternées de magnésie et de charbon, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, et la fermeture se produit au moyen d'un bloc de la même pierre. Enfin, un tube de charbon traverse le four et les plaquettes latérales perpendiculairement aux électrodes. Son diamètre intérieur peut varier de 5^{mm} à 40^{mm}, et il est disposé de façon à se trouver à 1^{cm} au-dessus de l'arc et à 1^{cm} au-dessus du fond de la cavité.

L'appareil, disposé dans ces conditions (*fig.* 5), peut être chauffé pendant plusieurs heures avec des courants qui ont varié de 300 ampères et 70 volts à 1000 ampères et 60 volts. La partie du tube de charbon exposée à cette haute température se transforme entièrement en graphite. Mais, si le tube est en carbone pur, s'il ne touche pas la chaux, et s'il a été préparé avec soin et sous une forte pression, le graphite forme un véritable feutrage et le diamètre du tube ne change pas sensiblement.

Dans différentes expériences, nous avons placé le tube au-dessus de l'arc, mais, dans ces nouvelles conditions, la température est moins élevée.

Si l'on veut éviter l'action directe du carbone sur les corps mis en expérience, on peut donner au tube de charbon un revêtement intérieur ou extérieur en magnésie. L'expérience alors est limitée, il est vrai, par la vaporisation de cet oxyde; mais, avant d'en arriver à ce degré de chaleur, on comprend qu'il existe un grand nombre d'études intéressantes à réaliser.

Fig. 5.



Four à tube horizontal.

Aucune autre matière que le charbon n'a pu être employée pour la fabrication du tube horizontal. Tous les autres corps que nous rencontrons dans la nature, ou que nous pouvons préparer dans le laboratoire, fondent et se volatilisent avant le carbone. Ces tubes de charbon ont le grave inconvénient de présenter une porosité notable; nous avons cherché à l'éviter le plus possible en employant des tubes doubles ou des tubes recouverts de magnésie.

Tous les essais tentés pour fondre à leur surface une couverte de siliciure de carbone, de borure de carbone, ou d'autres carbures, ont été infructueux; nous poursui-

vons cependant cette étude, car il serait très utile, pour les recherches délicates qui sont à entreprendre à ces températures élevées, de préparer des tubes d'une étanchéité parfaite.

Ces tnbes de charbon étaient fermés à leur extrémité par des bouchons en magnésie moulée ou en pierre ponce taillée. Ces bouchons portaient, suivant leur axe, des ouvertures cylindriques qui donnaient passage à des tubes de verre. Ces différentes pièces glissaient les unes dans les autres à frottement doux et l'on obtenait une fermeture complète, au moyen d'un lut formé de magnésie et de silicate alcalin.

Lorsque les substances à chauffer devaient être placées dans des nacelles, on se servait des tubes de charbon ayant 40^{mm} de diamètre et 50^{cm} de longueur.

Nous avons pu, dans ces conditions, fondre et volatiliser différents composés dans un courant d'azote ou d'hydrogène avec la plus grande facilité. Toutefois les courants gazeux employés dans ces expériences devaient être très rapides et les gaz séchés avec le plus grand soin.

Ce modèle de four nous a servi aussi à aborder l'étude de quelques réactions gazeuses aux hautes températures fournies par l'arc électrique.

Ces délicates recherches sont encore à l'étude; nous espérons en publier les résultats dans un Mémoire ultérieur.

C'est au moyen de ce four électrique à tube, que nous avons pu préparer le siliciure de carbone cristallisé pur et incolore par l'union directe de la vapeur de carbone et de la vapeur de silicium. Cet apparei nous a servi dans les études sur les borures de fer, de cobalt et de nickel cristallisés; dans la préparation du zirconium, du carbure d'aluminium pur, du siliciure d'argent, du carbure de titane, et dans l'étude de différents azotures. On pourra l'employer avec facilité chaque fois qu'il s'agira

de préparer un composé dans une atmosphère gazeuse déterminée.

Four électrique continu. — L'appareil que je viens de décrire possède un tube de charbon horizontal; si l'on incline ce tube de 30°, le four se transforme aussitôt en un appareil de production des métaux réfractaires, appareil continu au milieu duquel on peut amener, par glissement, le mélange d'oxyde à réduire, tandis que le métal liquide s'écoule avec facilité sur ce plan incliné. Dans ce four électrique continu, comme d'ailleurs dans le four électrique à tube, je sépare complètement les phénomènes électrolytiques des phénomènes calorifiques.

Avec un courant de 600 ampères et 60 volts, il est facile d'obtenir, en une heure, un culot de chrome métallique fondu d'environ 2^{kg}. Le métal est reçu dans une cavité creusée dans la pierre calcaire et brasquée intérieurement de sesquioxyde de chrome. Le métal reste liquide un certain temps, perd tous les gaz qu'il contenait en solution et subit un commencement d'affinage. On obtient ainsi une masse qui, après solidification, est composée d'un métal blanc très dur, à grains fins, prenant un beau brillant par le polissage.

Four à plusieurs arcs. — Dans les recherches que l'on peut entreprendre au moyen du four électrique, il y a deux cas bien nets qui peuvent se présenter :

1° S'agit-il d'atteindre une température très élevée? On enfermera un arc puissant dans la plus petite cavité possible. C'est le cas du four en chaux ou du four à creuset que nous venons de décrire précédemment. Dans ces conditions, la chaleur porte rapidement son action sur les parois du four, la chaux ou la magnésie fond et se volatilise avec rapidité. Avec des courants de 1200 ampères et 110 volts, l'appareil est mis hors d'usage en quelques minutes.

2° Au contraire, veut-on produire une notable quan-

tité du métal qui se forme à haute température, nous devons alors donner au four électrique une cavité plus grande et utiliser sa chaleur au fur et à mesure qu'elle se produit, en lui fournissant, d'une façon continue, un travail à effectuer. Dans ce deuxième cas, on devra employer le four à tube incliné ou le four à sole.

Il est le plus souvent possible de former une sole assez réfractaire pour supporter le métal liquide à obtenir, et dans ce cas, pour régulariser la chaleur sur une surface plus grande, nous diviserons notre courant en plusieurs arcs.

En employant ainsi une sole légèrement inclinée, on peut amener à la partie supérieure le mélange aggloméré d'oxyde et de charbon. Sous l'action d'un ou de deux arcs le métal se produit, coule sur la sole, s'accumule à la partie inférieure où un autre arc le maintient liquide pendant que l'affinage se produit. On peut faire écouler le métal liquide par un trou de coulée que l'on débouche à la fin de l'opération. Dans un petit essai, nous avons pu couler ainsi, en une fois, 10^{kg} de chrome en fusion.

La chaleur intense produite par l'arc électrique peut donc être appliquée à un four continu et donner dans ce cas une production régulière d'un métal dont le point de fusion peut être bien supérieur à 2000°.

En terminant la description des différents modèles de fours électriques que nous avons employés dans nos recherches, nous rappellerons qu'il reste un point important à élucider. Nous ignorons quelle est la température de ces appareils; elle dépend de la température que peut atteindre l'arc électrique. On sait que sur ce sujet les physiciens sont peu d'accord. Pour nous, après des centaines d'expériences réalisées dans des conditions bien différentes, il nous a semblé que, dans un four fermé à petite cavité, la température s'élevait avec l'intensité du courant. Il est vraisemblable que la vaporisation du carbone peut limiter dans une certaine mesure la température de l'arc, lorsque

l'on emploie des tensions qui ne sont pas très élevées; il en est de même des phénomènes de dépolymérisation du carbone qui viennent aussi compliquer les conditions thermiques de l'expérience. Mais il nous a toujours paru, dans les nombreuses recherches faites sur ce sujet, recherches entreprises à des tensions très différentes, que plus nous avions des machines puissantes, et plus la température augmentait.

Avec 400 ampères et 70 volts, il nous a été impossible de réduire l'oxyde de vanadium par le charbon, le creuset étant placé à 1^{cm} de l'arc. Avec un courant de 1000 ampères et 70 volts, cette réduction se fait à plusieurs centimètres de l'arc et l'on obtient environ 100^{gr} de métal.

Nous avons pu déduire une conclusion identique de la préparation du carbure de titane.

Conclusions. — Plusieurs savants ont déjà utilisé l'arc électrique pour obtenir des températures élevées; mais les chercheurs qui m'ont précédé jusqu'ici sur ce point n'ont pas séparé l'action électrique du courant de son action calorifique. C'est cette séparation que j'ai voulu réaliser en ne prenant à l'arc électrique que les phénomènes calorifiques puissants qu'il peut fournir et en laissant de côté l'action purement électrolytique.

Les fours électriques que je viens de décrire sont des appareils simples et pratiques permettant d'étendre considérablement la chimie des hautes températures.

Les services qu'ils pourront rendre dans le laboratoire et dans l'industrie seront très grands.

Ces appareils nous permettent d'atteindre avec facilité des températures voisines au minimum de 3500°; c'est donc tout un ensemble d'études à poursuivre et les premiers résultats entrevus, que je rappelle dans ce Mémoire, montrent l'importance et l'étendue des recherches qui peuvent être tentées dans cette voie nouvelle.

CALÉFACTION ET CAPILLARITÉ;

PAR M. ÉMILE GOSSART.

Ce Mémoire qui a pour objet un essai de théorie de la caléfaction, vérifié par un certain nombre de conséquences pratiques, est la suite d'un premier travail, publié dans les *Annales de Chimie et de Physique* en février 1890 (¹), où je m'étais proposé de démontrer que, d'après la forme géométrique des gouttes, le phénomène de caléfaction constitue un cas relativement simple des phénomènes capillaires.

J'étais arrivé à cette conclusion que ce qui caractérise les sphéroïdes de Boutigny, au point de vue géométrique, c'est la propriété de la tangente à leur section méridienne de prendre toutes les inclinaisons continûment variables entre deux droites horizontales comprenant toute l'épaisseur de la goutte, et, par suite au point de vue physique, c'est un équilibre tout particulier, dû à deux forces uniques : la pression hydrostatique et la tension superficielle sensiblement constante en tous points.

Ces gouttes caléfiées m'apparaissaient ainsi comme enveloppées complètement par un milieu qui, physiquement uniforme ou non, agit cependant d'une façon uniforme au point de vue de la tension superficielle, leur donne une sorte d'homotropie dans toutes les directions tangentielles à leur surface et les isole de leur support avec angle de raccordement nul.

Poursuivant cette idée, j'ai cherché cette fois à déter-

(¹) E. GOSSART, *Mesure des tensions superficielles dans les liquides en caléfaction.*

miner les conditions expérimentales qui laissent aux sphéroïdes leur individualité de situation et de forme.

J'ai été ainsi conduit à découvrir et analyser les trois faits généraux suivants :

1° L'état de caléfaction peut se maintenir sur une plaque parfaitement polie qui se refroidit jusqu'au-dessous du point d'ébullition du liquide, en sorte que l'existence d'un excès de température de la plaque sur le sphéroïde n'est plus la condition nécessaire du phénomène de Leidenfrost et que les explosions dans le refroidissement des plaques ne sont qu'un accident dû à leurs aspérités.

2° Le même état sphéroïdal, avec même forme et même isolement, peut être produit dans un milieu liquide, sur un support également bien poli, et à température ordinaire, ce qui constitue une véritable *caléfaction par voie humide*.

3° *Les gouttes roulantes*, que tous les chimistes ont observées dans leurs filtrations, fournissent encore un phénomène du même ordre ; elles doivent leur individualité au matelas de vapeur qui les soutient sur le liquide sous-jacent, quand il y a entre la goutte et le support une certaine similitude de composition : roulement du semblable sur le semblable ou par homéotropie.

Tels sont les trois faits généraux que je voudrais solidement établir dans ce Mémoire par des preuves expérimentales et des mesures multipliées, quoique j'aie déjà signalé, dans deux Notes à l'Académie des Sciences [1], leurs conséquences théoriques pour l'interprétation du phénomène de caléfaction, leurs conséquences pratiques pour l'analyse des mélanges liquides, analyse par homéotropie.

---

[1] *Comptes rendus*, 26 octobre 1891. — *Id.*, 17 avril 1893.

. On verra que tous ces phénomènes rentrent bien dans une même catégorie, par la forme géométrique des gouttes, par les conditions générales de leur production, et que j'ai été conduit à leur analyse successive en partant de cette idée que, pour produire le phénomène de Leidenfrost, il doit suffire de maintenir entre la goutte et la plaque une couche de vapeur bien mince, d'une épaisseur de l'ordre de grandeur du rayon d'activité moléculaire.

I. — Température minima des plaques dans le phénomène de Leidenfrost.

D'après Boutigny et Baudrimont, les températures minima des plaques chaudes, capables de maintenir les liquides à l'état sphéroïdal, sont d'autant plus élevées que le point d'ébullition l'est davantage; elles seraient de 142° pour l'eau, 134° pour l'alcool absolu, 61° pour l'éther.

Ces nombres, qui sont cités partout, paraissent bien élevés si l'on accepte l'idée précédente qu'il doit suffire de protéger le sphéroïde contre l'activité moléculaire du support et de le maintenir isolé dans un milieu gazeux qui sera un milieu uniforme au point de vue de la tension superficielle.

Or, l'épaisseur de la couche de vapeur interposée, qui diminue avec la température de la plaque, est encore visible pour l'eau vers 140°.

Appareil employé. — J'ai donc cherché, pour reprendre cette étude, à employer un dispositif permettant de varier le polissage de la plaque, de graduer et mesurer constamment son refroidissement, de maintenir les gouttes des divers liquides sur la plage de température connue, et d'observer en même temps avec la lunette d'un cathétomètre la décroissance du lit de vapeur.

J'employai des plaques carrées de 6^{cm} de côté et de 3^{mm} à 4^{mm} d'épaisseur pour avoir un refroidissement lent : elles

étaient supportées par des lames de porcelaine isolantes, sur ma tablette métallique à caléfaction, munie de pieds à vis calantes et percée en son centre d'une ouverture carrée de 5^{cm} de côté.

Les gouttes de 1^{cm} à 2^{cm} de diamètre étaient maintenues en place par une petite boucle de platine circulaire et horizontale, fixée à 1^{mm} ou 2^{mm} au-dessus de la plaque et qui leur laissait d'ailleurs toute liberté.

Les températures de cette plaque étaient mesurées au moyen du pyromètre de M. Le Chatelier; les extrémités des deux fils platine, platine-rhodié étaient soudées à l'argent sur la surface supérieure, à moins de 4^{cm} l'une de l'autre et de part et d'autre de la goutte, de façon que la soudure chaude fût bien à la température du support du sphéroïde, tandis que les autres bouts plongeaient dans des tubes à mercure entourés de glace fondante ainsi que les fils du galvanomètre apériodique à réflexion. L'échelle des lectures était observable en même temps que le lit de vapeur de la goutte.

La graduation empirique du pyromètre fut faite d'après les indications de l'auteur, et pour le cadre en cuivre le plus sensible; on avait sur l'échelle une course de $9^{mm},5$ pour une différence de $100°$ entre les soudures, $26^{mm},5$ à $232°$ dans l'étain en fusion, $41^{mm},25$ à $340°$ dans le sel ammoniac en ébullition et $57^{mm},5$ dans la vapeur de soufre. On avait donc une approximation de $2°,5$ en estimant les quarts de millimètre. J'ai du reste vérifié que la température obtenue ainsi était bien celle de la surface étudiée, par de nombreuses expériences avec une capsule d'argent cylindrique, à fond plat, parois très épaisses, sur le fond de laquelle je faisais bouillir divers liquides purs de point d'ébullition connu; et, sur les plaques aussi chaque résultat important était vérifié au moment même par quelques gouttes d'un liquide de point d'ébullition convenable.

Expériences. — Croyant *a priori* à la non-influence

du support pourvu qu'il fût parfaitement poli, je me suis d'abord, pendant de longs mois, servi uniquement d'une plaque de platine, en ne faisant varier que les liquides et les modes de polissage. Prenant pour limite du phénomène l'explosion brusque qu'amenait toujours le refroidissement lent, j'obtenais, avec les liquides de Boutigny, toujours très sensiblement les mêmes nombres que lui, et pour les autres, alcools, éthers, essences, composés métalloïdiques, j'avais aussi une différence à peu près constante, de 55°, entre la paroi chaude, la plaque et la paroi froide, la base de la goutte. Mais quelques exceptions fournies par la glycérine, l'acide sulfurique et surtout des écarts de 5° à 6°, que je trouvais d'un jour à l'autre avec un même polissage et un même liquide m'ôtaient toute confiance dans la portée de ces résultats si peu réguliers.

Ayant appris, par un hasard heureux, que le platine se polit toujours ma , je supposai que la température de l'explosion n'y était toujours à peu près la même pour même liquide et même plaque que parce que l'épaisseur du lit de vapeur était alors la même et les aspérités qui le traversaient les mêmes aussi.

Je m'adressai donc à des plaques argentées et dorées solidement par galvanoplastie, et, quels que fussent les moyens employés pour avoir un beau premier poli apparent, je terminais toujours, après un long dégraissage avec benzine, alçool et éther, par l'emploi du colcothar sec très fin sur peau de chamois et papier à cigarettes, en évitant les moindres rayures par de douces frictions, et ne cessant ces frictions que lorsque tout nuage d'haleine insufflée sur la plaque disparaissait d'un seul coup et instantanément sur toute la surface.

Grâce à ces précautions, et en évitant toute poussière dans la salle, on arrive à des résultats qui, quoique inattendus, se reproduisent à volonté et auraient pu se prévoir logiquement.

Résultats. — On voit la goutte d'eau, par exemple, devenir absolument immobile vers 150°; on la sent en quelque sorte de plus en plus moelleusement assise sur son support; vers 130°, il est impossible d'apercevoir la moindre trace de lumière au-dessous d'elle. Elle n'en reste pas moins immobile encore et de même forme lorsque le pyromètre arrive à 100° et quoique la plaque ait pris la même température que la goutte. Dans ces conditions, l'état sphéroïdal cesse, non plus par explosion, mais par suite d'un étalement paisible de la goutte : elle passe de l'angle de raccordement 180° à un angle de raccordement tout petit, dépendant à la fois du liquide et du support. En un mot, la forme capillaire sphéroïdale fait place à la forme lenticulaire plus complexe.

Sur l'argent, je n'ai pu faire descendre la température de la plaque que très peu au-dessous du point d'ébullition; mais, sur l'or, le pyromètre marquait 7^{mm}, soit 80° environ au moment de la transformation; une goutte d'alcool absolu déposée au même moment tout à côté s'étalait sans bouillir.

De même sur l'argent, le sphéroïde d'alcool absolu finit par s'étaler paisiblement vers 75° et celui d'alcool amylique vers 130°.

J'ai reproduit ces expériences sur de nombreux liquides; l'éther seul s'y prête mal, à cause de sa trop grande volatilité qui ne laisse pas subsister le globule assez longtemps pour permettre un lent refroidissement de la plaque.

Ainsi, l'explosion par cessation de caléfaction sur une plaque qui se refroidit n'est pas un fait fatal physiquement, mais un fait purement accidentel qui survient lorsque les aspérités ou souillures de la plaque apportent brusquement la chaleur dans la goutte à travers le lit de vapeur trop aminci.

Dans le vide naturellement, on obtient des limites bien

plus basses; ayant soudé les fils du couple au creuset argenté de mon appareil à caléfaction dans le vide ([1]), j'ai pu conserver un globule à 0° sur le creuset à 35°; mais il y avait encore explosion par polissage insuffisant; on doit pouvoir obtenir, sous une pression de 4^{mm}, un gros sphéroïde à 0° ou un glaçon caléfié sur une plaque à 0° aussi; il faudrait, pour y parvenir, un dispositif rendant ce polissage commode.

Conclusion. — Quoi qu'il en soit, la possibilité de maintenir l'état ou plutôt la forme sphéroïdale à des températures relativement basses des plaques et même sur des plaques de même température que le liquide caléfié n'est pas douteux. Ce fait a une certaine importance; il montre que le manque d'équilibre de température entre le sphéroïde et le support est un pur accident tenant à la mauvaise conductibilité de la vapeur, mais n'est en rien lié à la production de la caléfaction. On conçoit la possibilité d'un état sphéroïdal avec égalité de température entre le support et la goutte.

On peut conclure de là que la caléfaction des liquides sur les liquides doit être plus facile qu'on ne le croit d'ordinaire et rendre compte par là des phénomènes de roulement des liquides les uns sur les autres à température ordinaire.

Mais, comme ces phénomènes me paraissaient *a priori* assez complexes, à cause de l'influence possible des poussières, de l'air condensé, de la température, de l'hétérogénéité des deux liquides, je me suis adressé d'abord à une série de faits plus simples, le roulement des liquides sur eux-mêmes et sur les solides dans une atmosphère liquide.

([1]) Thèse de doctorat; Paris, 1889.

II. — Caléfaction par voie humide.

Puisqu'une goutte liquide peut conserver son individualité, sa forme de sphéroïde à angle de raccordement nul, au voisinage de son point d'ébullition, sur une plaque solide bien polie de même température, grâce à l'imperceptible matelas de vapeur qui la soustrait à l'attraction moléculaire de ce support et lui laisse une sorte d'enveloppe complète à tension superficielle constante, il est naturel de se demander si l'on ne peut obtenir le même résultat dans une atmosphère liquide et de chercher les conditions générales pour qu'il en soit ainsi.

Soit un exemple : les gouttes de mercure sur verre que l'on a comparées si souvent, à tort il me semble, aux sphéroïdes de Boutigny, s'en distinguent totalement par leur adhérence à la plaque, leur angle de raccordement de 35° environ; ce sont, en somme, des gouttes lenticulaires comme les gouttes d'eau, d'alcool, etc., sur verre, avec un angle de raccordement un peu plus grand. Mais il n'en est plus de même de ces gouttes de mercure très mobiles au sein de l'eau, de l'alcool, etc., que tout le monde a observées en lavant et filtrant du mercure. Je voudrais établir que ces dernières sont bien des sphéroïdes en tout pareils à ceux de Leidenfrost.

Je me propose en un mot de démontrer ce fait général :

Si on laisse tomber des gouttes G *d'un liquide dense et à grande tension superficielle dans un vase contenant un milieu liquide* M *moins dense et de plus faible tension, au-dessus d'un support liquide ou solide bien poli* S, *on obtiendra des sphéroïdes identiques à ceux de Leidenfrost et pour la même cause.*

Le sphéroïde, en effet, ne touche pas le support, séparé qu'il en est par une lame mince du milieu M; il est donc enveloppé complètement par ce milieu, conserve une même

tension superficielle sur tout son pourtour, une courbure continûment variable et un angle de raccordement de 180°.

Cet état capillaire plus ou moins stable, pouvant durer une demi-heure et plus, précède l'état capillaire ordinaire ou lenticulaire qui apparaît à son tour, avec son angle variable, une fois que la membrane liquide M interposée a disparu. Dans le cas contraire, de gouttes G à plus faible tension que le milieu M, la stabilité de la forme sphéroïdale n'est pas possible, puisque la goutte à faible tension superficielle crèvera la membrane liquide qui la sépare du support, absolument comme dans les expériences de Terquem et de M. Van der Mensbrugghe le contact d'une trace d'éther crève les lames liquides.

Ce phénomène, qui me paraît mériter le nom de *caléfaction par voie humide,* n'a pas encore été signalé, à ma connaissance, quoique son existence se révèle très bien par la discussion des mesures de M. Quincke sur les éléments géométriques des larges gouttes capillaires produites dans divers fluides ([1]), comme nous le verrons plus loin.

La démonstration la plus complète de cette assimilation eût été de superposer les photographies de ces larges sphéroïdes par voie humide avec la courbe

$$z = a\sqrt{2}\sin\beta,$$
$$x = a\sqrt{2}\left(\cos\frac{\beta}{2} + \frac{1}{2}\log\tang\frac{\beta}{4}\right),$$

qui de $\beta = 0$ à $\beta = 180°$ caractérise le profil des gouttes caléfiées.

Entraîné par d'autres recherches, je me suis borné aux

([1]) QUINCKE, *Ann. de Pogg.*, p. 139, 1870 (*Mémoire sur la mesure des tensions superficielles. Méthodes des larges gouttes*).

expériences descriptives et expériences de mesure suivantes :

1° Constatation d'un intervalle isolant M entre ces sphéroïdes G à grande tension et le support S.

2° Production comparée des sphéroïdes et gouttes lenticulaires.

3° Conservation et mobilité de ces sphéroïdes.

4° Mesure des éléments géométriques des deux sortes de gouttes.

1° Intervalle isolant entre le sphéroïde et son support.

Première expérience. — Que l'on prenne une plaque dorée, parfaitement polie, et qu'on l'abandonne quelques instants dans une cuvette à photographie pleine d'alcool ou d'eau, puis que l'on dépose sur la plaque une goutte de mercure même très large, maintenue par une boucle horizontale de platine :

1° On constatera qu'elle est bien autrement mobile que la goutte de mercure sur le verre dans l'air et surtout qu'au bout de dix minutes il n'y a pas encore la moindre attaque de l'or;

2° Si l'on fait aboutir à la plaque et à la goutte, par l'intermédiaire de la boucle de platine, les deux extrémités d'un conducteur sur le parcours duquel se trouve un couple de pile (fil Zn, fil Pt, eau faiblement acidulée) et un galvanomètre, on n'observera pas de déviations pendant près d'une demi-heure; au bout de ce temps, on verra se produire tout d'un coup une déviation de 90° et l'attaque de la plaque.

Deuxième expérience. — Sphéroïdes d'alliage Darcet isolés dans la paraffine. On chauffe l'alliage pendant une heure dans une atmosphère d'hydrogène à l'intérieur d'un tube de verre horizontal qui se recourbe en fine pointe verticale plongeant au milieu de la paraffine fondue

dans un verre de Bohême. On fait couler cet alliage bien brillant au fond du verre sans qu'il subisse le contact de l'air.

Avec une pipette on aspire alors l'alliage et l'on peut le faire rouler sur lui-même, au sein de la paraffine, caléfaction qui ici ne peut être attribuée à des vapeurs, mais à la mince couche de paraffine qui isole les globules. De plus, cette caléfaction dure assez longtemps pour qu'on puisse refroidir le verre dans l'eau froide, retirer le culot d'alliage et détacher à sa surface les petits sphéroïdes solidifiés que la mince couche de paraffine a empêchés de s'y souder.

Troisième expérience. — Que dans un vase en verre à parois planes on verse de l'essence de térébenthine sur un lit de mercure bien propre, et qu'on dépose sur ce mercure un gros sphéroïde d'eau colorée par de la fuchsine, qui ne se dissout pas dans l'essence, on pourra observer une lame incolore d'essence entre la goutte et le support. Ce sont des expériences de ce dernier genre que j'ai multipliées, en faisant varier supports, milieu et gouttes pour vérifier que les sphéroïdes s'obtiennent dans le cas des gouttes à plus grande tension que le milieu, et qu'avec des liquides à plus petite tension que le milieu on a tout de suite des gouttes lenticulaires.

2° *Angle de raccordement fixe pour les gouttes sphéroïdales et variable pour les gouttes lenticulaires.*

Dans cette série d'expériences bien simples et que l'on peut évidemment multiplier à volonté, on peut se convaincre de la différence fondamentale entre la forme sphéroïdale et les formes lenticulaires, sans mesure de précision, grâce à la brusquerie du passage de l'une aux autres, quand la lame M entre la goutte et le support se rompt, c'est-à-dire quand on passe de l'angle de raccordement 180°

du sphéroïde à tension GM constante isolé du support S à l'angle de raccordement plus petit et variable de la goutte lenticulaire aux trois tensions qui s'équilibrent GM, GS et MS. Si la goutte G est à plus grande tension que le milieu M, le premier équilibre sphéroïdal subsiste longtemps, parfois des heures entières, et dans le cas contraire il ne dure qu'une ou deux secondes ou même un temps inappréciable quand on évite toute cause d'erreur.

PREMIER CAS. — *Caléfaction persistante pour gouttes liquides à grande tension superficielle dans milieu à petite tension.*

Gouttes.		Milieux.	Supports.
Eau	dans	benzine	sur or.
»	»	toluène	» argent.
»	»	xylène	» acier.
»	»	chlorure de carbone	» nickel.
»	»	huile	» mercure.
»	»	pétroles	» eau.
»	»	essence de térébenthine	» etc.
Mercure	»	eau	
»	»	solutions salines	sur verre.
»	»	huile	» métaux polis.
»	»	pétrole	» mercure.
»	»	alcool.	
»	»	essence de térébenthine.	
Alliages fusibles	»	liquides en fusion	sur verre.
»	»	»	» métaux polis.
»	»	»	» alliages.

L'influence de la nature du support sur la durée et la netteté du phénomène est nulle ici évidemment, pourvu que sa surface soit bien polie, tandis qu'il n'en est plus de même dans le cas suivant.

Deuxième cas. — *Caléfaction très momentanée ou de durée nulle pour les liquides à petite tension superficielle dans un milieu à grande tension.*

Gouttes.	Milieux.	Supports.	Durée de la caléfaction.
Sulfure de carbone	dans eau aérée sur	sulfure de carbone.....	5^s, puis mélange.
»	»	argent................	4^s.
»	»	platine................	2^s.
»	»	chloroforme....... ...	1^s.
»	»	mercure..............	1^s à peine, puis petit angle de raccordement.
Chlorure de carbone	»	chlorure de carbone...	3^s, puis mélange.
»	»	mercure..............	1^s à peine.
Chloroforme	»	chloroforme...........	moins de 1^s, puis mélange.
»	»	mercure..............	angle de raccordement immédiat d'environ 45°.
Huile des Hollandais	»	»	petit angle de raccordement immédiat.

Ces expériences ont été reprises avec de l'eau désaérée et, dans ces conditions, la caléfaction préalable ne se manifeste plus du tout.

Les quelques secondes de caléfaction dans l'eau aérée, indiquées ci-dessus, peuvent s'expliquer par cette particularité qu'a signalée M. Van der Mensbrugghe (1).

« Chaque fois qu'un liquide à forte tension superficielle et contenant des gaz en dissolution (comme l'eau) est mis en contact avec un liquide à faible tension, il y a dégagement plus ou moins prononcé des gaz dissous dans le premier liquide. »

Cette gaine gazeuse que devait dégager l'eau autour des gouttes ci-dessus peut donc expliquer comment une petite couche isolante peut soutenir la goutte quelques secondes, surtout dans le cas où le support est lui-même un liquide de faible tension.

Du reste, dans toutes ces gouttes qui avaient roulé, contre mon attente, quelques secondes, on observe toujours, dès qu'elles sont devenues lenticulaires, une petite bulle d'air réfugiée à leur sommet.

L'air adhérent autour de la goutte ne joue donc qu'un rôle secondaire et exceptionnel dans ces phénomènes de caléfaction par voie humide, tandis que le rôle principal y est joué par la résistance de la lame mince liquide, identique au milieu et qui supporte en réalité la goutte.

3° *Conservation et mobilité des sphéroïdes à grande tension superficielle dans un milieu à petite tension.*

On peut encore mettre en évidence l'individualité de ces sphéroïdes par leur roulement ou plutôt glissement rapide bien différent des déplacements connus des gouttes lenticulaires produits par des variations de tension superficielle tout autour.

---

(1) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, t. XXXIII, 1872.

Que l'on plonge les lames à charnière d'Hawksbee dans une cuvette contenant un liquide support S assez dense et au-dessus un autre liquide M non miscible à lui, et de plus petite densité et tension superficielle; on aura une surface de séparation à pente hyperbolique.

Avec une pipette, on peut, sur cette pente, laisser tomber des gouttes G, qui roulent sur S dans M tout le long de la pente, si elles sont à grande tension superficielle, c'est-à-dire si elles prennent la forme sphéroïdale, et qui plongeront immédiatement dans le cas contraire ou se raccorderont en lentilles moins mobiles.

Ainsi, on pourra faire rouler sur l'eau des gouttes d'eau dans benzine, toluène, xylène, chlorure de carbone, pétrole, essence de térébenthine, huile, etc., de mercure sur mercure dans eau, alcool et, en général, avec toutes les combinaisons de gouttes, milieux et supports du premier eas des expériences précédentes.

Au contraire, on constatera que, dans l'eau surtout désaérée, on ne peut faire rouler des gouttes de sulfure de carbone, chlorure de carbone, chloroforme, huile des Hollandais sur ces mêmes liquides, mais qu'elles y plongent immédiatement.

Ces expériences se font encore plus commodément avec un petit vase en verre à parois angulaires, homéotrope, dont j'aurai à parler plus loin.

4° *Mesure des éléments géométriques des sphéroïdes et gouttes lenticulaires.*

Puisque dans la caléfaction ou forme sphéroïdale ou, si l'on aime mieux, dans les larges gouttes à homotropie superficielle, la section méridienne satisfait à l'équation $z^2 = a^2(1 - \cos\beta)$ depuis $\beta = 0$ jusqu'à $\beta = 180°$, tandis que, dans les gouttes lenticulaires ordinaires, cette section méridienne est limitée à une valeur variable de β, environ 135° pour le mercure dans l'air, on a ce caractère distinctif :

1° L'épaisseur des sphéroïdes est $E = a\sqrt{2}$;

2° L'épaisseur des gouttes lenticulaires est $e < a\sqrt{2}$;

3° La distance du sommet à l'équateur ($\beta = 90$) étant toujours a.

Or, à travers une petite cuve à parois de verre bien planes, mastiquées à la chaux et albumine, on peut viser au cathétomètre le sommet des sphéroïdes, leur base sur un support solide, plan et poli, et enfin leur plan équatorial illuminé par un petit trait lumineux, suivant la méthode de M. Lippmann.

On a ainsi E, e et a, et l'on peut vérifier :

Si l'on est dans le cas de la forme sphéroïdale $\frac{E}{\sqrt{2}} = a$ ou dans le cas des formes lenticulaires $\frac{e}{\sqrt{2}} < a$.

Je ne donnerai pas ici ces expériences, trop analogues à celles de mon premier Mémoire sur les plaques de Boutigny. Je préfère m'appuyer sur les nombres du Mémoire de M. Quincke, déjà cité, où je trouve les résultats que voici :

1° Mercure sur verre dans l'air :

	a.	e.	$\frac{e}{\sqrt{2}}$.	
(1)	2,93	3,46	2,44	écart maximum avec a.
	....	....	....	
(8)	2,79	3,73	2,57	écart minimum avec a.

On a toujours $\frac{e}{\sqrt{2}} < a$: goutte lenticulaire.

2° Mercure sur le verre dans :

Solution de salpêtre,
Eau,
Huile,
Essence de térébenthine,
Pétrole,
Alcool.

On a toujours $\frac{E}{\sqrt{2}} = a$: goutte sphéroïdale.

On a donc bien, dans ces atmosphères liquides, la vraie forme sphéroïdale ou caléfaction du mercure, qui se retrouve aussi dans le cas général que j'ai indiqué plus haut.

Conclusion. — Aux gouttes de Leidenfrost, isolées dans une atmosphère gazeuse, on peut donc assimiler ces sphéroïdes isolés dans une atmosphère liquide, qui ont même forme géométrique et aussi même cause de conservation, c'est-à-dire cette homotropie superficielle que leur laisse le milieu ambiant qui les tient en suspension et sauve leur individualité.

On a donc, il me semble, dans les phénomènes de capillarité, à distinguer trois sortes de gouttes, à équilibre de plus en plus complexe :

1° Les gouttes non pesantes de Plateau, dans l'équilibre desquelles n'intervient que la pression capillaire et qui ne peuvent servir de mesure à la constante capillaire que si l'on peut mesurer cette pression.

2° Les gouttes sphéroïdales, caléfiées par voie sèche ou humide, où la pression capillaire est uniquement équilibrée par la pesanteur et qui donnent la mesure directe de la première constante capillaire.

3° Les gouttes capillaires ordinaires, dont la forme est réglée par l'équilibre entre trois tensions superficielles différentes et la force de pesanteur; elles exigent deux expériences pour la mesure des deux constantes capillaires.

Les premières ont une tension, une pression et une courbure constantes sur toute leur surface, qui, si on ne la déforme, est *sphérique*.

Les secondes sont encore à tension superficielle constante, mais à pression et courbure continûment variables jusqu'à un angle de raccordement de 180°; elles ont une forme unique qui est dite *sphéroïdale*.

Les troisièmes sont à tensions superficielles et pressions

capillaires et courbures discontinues, avec angles de raccordement variés : elles sont multiformes et dites *lenticulaires ;* quoique plus complexes que les précédentes, elles ont été plus étudiées à cause de leur plus grande stabilité.

Cependant, l'instabilité des gouttes de la seconde catégorie n'a rien d'absolu : elle est corrigée, dans le phénomène de Leidenfrost, par l'apport d'énergie calorifique de la plaque qui renouvelle perpétuellement le matelas de vapeur protecteur ; elle l'est aussi dans la caléfaction par voie humide, à cause de la résistance de la lame liquide interposée ; enfin, dans un troisième ordre de faits où se rencontre encore cette forme sphéroïdale, le roulement des gouttes liquides à la surface des liquides, nous allons retrouver une certaine stabilité inattendue, grâce à la couche de vapeur qu'émet autour d'elle toute goutte liquide par le travail des forces de cohésion intérieure.

III. — Roulement des liquides sur les liquides.

Les gouttes roulantes d'un liquide sur lui-même ont été remarquées depuis bien longtemps, puisqu'elles se forment parfois autour des barques sur l'eau agitée par les rames, comme dans les bassins des jets d'eau, et que les chimistes peuvent les observer dans leurs filtrations bien plus nettement encore. M. Berthelot ([1]) a appelé l'attention des physiciens sur la persistance avec laquelle elles se maintiennent isolées et grossissantes à la surface des liquides surchauffés en tubes scellés, et M. Gernez ([2]) est revenu sur cette question dans son Mémoire sur l'évaporation de ces mêmes liquides surchauffés.

Je me suis proposé, tout en cherchant le moyen d'ob-

([1]) Berthelot, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XIII, p. 315 ; 1870.

([2]) Gernez, *Évaporation des liquides surchauffés* (*Ann. de Chim. et de Phys*, 5e série, t. VII).

tenir facilement et régulièrement ces gouttes roulantes pour tous les liquides, de démontrer qu'elles sont absolument assimilables aux gouttes de Leidenfrost ou aux gouttes caléfiées par voie humide.

Sans doute il est difficile d'étudier leur figure, leur angle de raccordement, et de caractériser leur forme sphéroïdale par la mesure de leurs éléments géométriques, par suite de leur petitesse, de leur mobilité et de la petite dépression qui masque la base de la goutte; mais leur roulement, ou plutôt leur glissement, est pareil à celui des autres sphéroïdes et bien différent des déplacements saccadés des gouttes lenticulaires; c'est surtout du côté des circonstances identiques de leur formation et conservation que j'ai porté mes recherches.

J'espère prouver que la goutte roulante est soutenue au-dessus du liquide sous-jacent par une *paroi isolante de vapeur* semblable à la paroi invisible qui soutient le sphéroïde d'eau de Leidenfrost sur une plaque polie à 80°, en ce sens que tout ce qui favorise la formation de ce matelas de vapeur favorise le roulement, et que tout ce qui empêche ce matelas protecteur de naître ou de subsister s'oppose au roulement.

Toute ma démonstration se résume en ceci, que deux liquides semblables roulent l'un sur l'autre, et que deux liquides suffisamment dissemblables ne roulent jamais l'un sur l'autre à la même température.

Je rattacherai donc toutes mes preuves à trois principes généraux, qui sont la base d'une méthode assez générale d'analyse chimique, à laquelle j'ai donné le nom d'*Homéotropie*.

Premier Principe. Paroi stable. — *Tout liquide peut être amené à rouler en gouttes sphéroïdales sur lui-même, grâce au matelas de vapeur qui sépare la goutte du support.*

Je suis arrivé à démontrer la généralité de ce fait par

l'observation de montagnes russes, qui m'ont donné l'idée de laisser tomber les gouttes, de 1^{mm} de hauteur, sur le ménisque liquide qui s'élève entre les parois des vases. On obtient ainsi une course de 5^{cm} à 6^{cm} sur toute la surface libre et, dans certains cas, un mouvement de va-et-vient de plus d'une minute.

Expérience. — Le phénomène est bien plus facilement réalisable sur le long ménisque hyperbolique que fournissent les lames angulaires d'Hawksbee, et, pour l'étudier plus commodément, j'ai fait mouler par pression une petite coupe allongée et à section rhombique, en verre, homéotrope, où le liquide, réduit à 4^{cc}, présente aux deux extrémités de la surface libre une pente plane de 2^{cm} de long, sur laquelle un compte-gouttes à poire de caoutchouc, fixé verticalement, laisse tomber les gouttes sans secousse, toujours de la même hauteur et dans les mêmes conditions.

Il est facile de voir que des parois verticales à section hyperbolique fournissent un ménisque à ligne médiane de plus grande pente rectiligne : rapportons, en effet, le ménisque à trois axes rectangulaires; soit xoy la surface libre plane, zox le plan médian longitudinal de la cuvette, zoy le plan médian transversal; on a $zy =$ const. d'après les lois de la capillarité; $xy =$ const. pour la section du vase; d'où $\frac{z}{x} =$ const. pour la ligne médiane du ménisque.

On obtient, sur cette pente plane, le roulement sans aucune précaution.

Théorie. — Pour établir que ce phénomène très général du roulement des liquides sur eux-mêmes est bien dû à la stabilité du ressort de vapeur, qui reste comme tendu entre la goutte et le support, il me suffira d'abord d'analyser les rares exceptions que j'ai rencontrées et les moyens d'y remédier.

Ces exceptions rentrent dans trois catégories :

1° Les liquides non volatils à la température ordinaire, acide sulfurique, huiles, glycérine, mercure, alliages fusibles ;

2° Les liquides trop volatils à la température ordinaire, éther, essence de pétrole et même chloroforme, sulfure de carbone, qui roulent faiblement ;

3° L'eau et la plupart des solutions aqueuses.

Cette liste d'exceptions indique déjà, en effet, que l'émission d'une couche régulière de vapeur par la goutte et le support joue le rôle fondamental dans l'isolement des sphéroïdes, plutôt que l'air condensé, les impuretés de la surface, la valeur de la tension superficielle, la viscosité, la température.

Je me suis efforcé de confirmer cette explication par des preuves variées que je grouperai sous trois chefs :

1° *Influence de la température.* — Il suffit de chauffer au bain-marie à 100° l'acide sulfurique, la glycérine et les huiles pour obtenir un roulement parfait. Il suffit, au contraire, de refroidir l'éther et les liquides volatils dans la glace fondante, parce que la vitesse d'évaporation trop grande amenait sans doute des perturbations dans l'espace très mince qui sépare la goutte de son support.

A aucune température, il est vrai, je n'ai pu faire rouler l'eau sur elle-même dans ces conditions régulières, comme elle le fait accidentellement sur une surface agitée où l'intervention de l'air dégagé peut activer l'évaporation. Pour le moment et sans avoir eu le temps d'analyser la cause de cette exception comme elle mériterait de l'être, il me semble que l'énorme chaleur latente de vaporisation de l'eau, la grandeur du travail interne qu'elle exige pour émettre assez rapidement une couche de vapeur protectrice, donnent une explication provisoire plausible.

Dans les autres cas, il importe que la température de la goutte et du support soit la même.

2° *Influence de la viscosité*. — De même que la viscosité des liquides favorise la conservation des lames liquides capillaires (Plateau, Terquem) et la conservation de la mousse gazeuse d'un liquide agité, de même ici, sans jouer un rôle prépondérant, elle favorise la conservation du lit protecteur de vapeur en retardant sa diffusion et peut-être aussi en fournissant une pente plus glissante. Alors les gouttes subsistent bien plus longtemps, peuvent se rassembler pour constituer un large sphéroïde de plus de 1^{cm} de diamètre parfois.

Je citerai comme exemple les mélanges suivants :

Acide citrique et alcool, glycérine et alcool, solution alcoolique de potasse, d'aluminate de potasse, de sucre, de savon; acide citrique et acide acétique, et même, quoique à un degré moindre, solution aqueuse d'aluminate de potasse à 60° et une foule de liquides organiques mucilagineux.

3° *Influence du milieu*. — Les expériences dans le vide et dans des atmosphères gazeuses variées me paraissent particulièrement instructives, comme montrant bien nettement l'influence capitale de la vapeur émise par la goutte elle-même et le rôle tout à fait secondaire de l'air adhérent aux surfaces.

J'ai employé pour cela l'appareil qui m'avait servi à étudier la caléfaction dans le vide ([1]).

Le bec du tube d'alimentation des gouttes était placé à 3^{mm} au-dessus du ménisque d'une coupe assez longue installée sous la cloche mastiquée dans sa rainure. On pouvait, à l'aide de la machine pneumatique Carré, modifier à volonté l'atmosphère en laissant toutes les autres conditions identiques.

Le roulement n'est pas facilité, pour l'eau même, par une grande raréfaction, toujours sans doute à cause de sa

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, février 1890.

trop grande chaleur latente; mais tous les liquides qui roulent à l'air libre, l'essence de térébenthine par exemple, roulent encore bien plus longtemps dans l'air raréfié, puisqu'on vient en aide aux forces intérieures qui renouvellent le matelas de vapeur, et l'on obtient de gros sphéroïdes comme avec les liquides visqueux. Mais les expériences les plus concluantes sont celles qui concernent l'acide sulfurique : il était fâcheux, pour la théorie proposée, de le voir parfois rouler de 2^{mm} ou 3^{mm} à l'air libre, étant donné son absence de volatilité; il était donc probable que l'air adhérent à la goutte ou au support jouait, pendant un temps très faible, il est vrai, le rôle de la vapeur absente. Mais alors dans le vide tout roulement devait disparaître. En effet, avant de faire le vide, je le voyais montrer sous la cloche sa faible propension au roulement; une fois le vide fait, au contraire, la dissolution de la goutte était instantanée; si l'on faisait alors rentrer l'air, le roulement minime ne s'y produisait pas tout de suite, mais seulement après quelques heures, et l'acide carbonique se comportait comme l'air. J'ajouterai à cela que l'acide sulfurique de Nordhausen roule très bien sur lui-même, à froid et à l'air libre, évidemment par les vapeurs de SO^3 qu'il dégage, ce que l'on observe facilement en soufflant sur la goutte pour la débarrasser de son nuage d'hydrate.

Toutes ces expériences m'ayant bien convaincu du rôle prépondérant du ressort de vapeur pour l'existence des sphéroïdes roulants, je me suis demandé si le plongeon immédiat ne se produirait pas toujours, au contraire, en amenant ce ressort à se résorber dans le liquide sous-jacent, à se déclencher en quelque sorte, et j'ai été conduit à vérifier l'impossibilité du roulement d'un liquide sur un autre.

Deuxième Principe. Paroi instable. — *Deux liquides chimiquement purs, différents, ne roulent jamais l'un*

sur l'autre, parce que la couche de vapeur protectrice est absorbée immédiatement par le support.

Il serait d'ailleurs difficile et fastidieux d'énumérer tous les liquides différents que j'ai essayé en vain de faire rouler l'un sur l'autre depuis plus de trois ans; je n'ai rencontré qu'une seule exception, celle des liquides isomères.

Ces liquides, de même composition chimique, de même fonction chimique, de propriétés physiques souvent très voisines, se comportent aussi vis-à-vis les uns des autres, dans ce phénomène de caléfaction, comme deux corps identiques, c'est-à-dire roulent l'un sur l'autre. C'est là peut-être une remarque utile à signaler, au point de vue de la constitution moléculaire de ces isomères, et qu'il y aurait lieu d'analyser en détail.

Au point de vue pratique, c'était une particularité fâcheuse que cette perte d'un caractère différentiel si simple, et je m'en suis inquiété surtout à propos d'un travail sur les falsifications des essences, que je publierai comme application de celui-ci.

Je suis arrivé à rentrer en possession de ce caractère différentiel, même pour ces liquides isomères, en admettant provisoirement une hypothèse que je me propose d'ailleurs de vérifier prochainement par des expériences directes.

Je me suis laissé guider par cette idée : le roulement des gouttes étant dû à la stabilité du matelas protecteur et leurs plongeons à son instabilité, il y aurait roulement quand la cause de production du matelas (c'est-à-dire la vaporisation de la goutte) compense sa cause de destruction (c'est-à-dire la dissolution du lit de vapeur dans le liquide sous-jacent).

Le phénomène du roulement doit donc dépendre d'un équilibre entre *la vitesse de vaporisation de la goutte* à l'air libre et *la vitesse de la dissolution de sa vapeur* dans le support liquide qu'on lui offre.

Cette supposition m'a conduit à un artifice simple pour distinguer même des isomères par roulements : c'est de modifier ces vitesses de vaporisation et de dissolution en diluant les deux liquides dans un égal volume d'un troisième liquide auxiliaire convenablement choisi.

L'identité des gouttes et du support, quand elle existe, n'est pas détruite par ce véhicule commun, tandis que, au contraire, les conditions destructives du matelas de vapeur, en cas de dissemblance, peuvent être exagérées. Ainsi, par exemple, l'essence de térébenthine et l'essence de citron roulent parfaitement l'une sur l'autre; mais il n'en est plus de même de leurs mélanges avec un égal volume de benzine.

D'autre part, dans mes premiers essais sur une vingtaine de liquides pris deux à deux, j'avais cru d'abord rencontrer deux autres exceptions particulières, mais plus graves; j'avais observé un roulement appréciable du toluène sur le xylène et de la nitrobenzine sur l'aniline. J'ai pu m'assurer que ces exceptions, fournies par mes échantillons impurs, étaient accidentelles et dues à ce que ces liquides avaient pu conserver des traces communes de leur origine commune.

Pour m'assurer plus complètement que ce roulement exceptionnel de deux liquides différents était dû non à la similitude des deux liquides de chaque groupe, mais à ce que l'un contenait des traces de l'autre, je me suis alors adressé à un autre groupe de liquides chimiquement analogues, mais que j'avais la bonne chance de posséder à l'état de grande pureté à la Faculté de Caen; je veux parler des alcools préparés avec si grand soin et en grande provision par Isidore Pierre et M. Puchot.

J'ai été ainsi conduit à reconnaître que ce phénomène de roulement de gouttes permet non seulement de distinguer entre eux des liquides très voisins, mais même de les doser à l'état de traces les uns dans les autres.

TROISIÈME PRINCIPE FONDAMENTAL. — *Deux mélanges liquides, semblables qualitativement, mais différents quantitativement, roulent l'un sur l'autre quand ils se rapprochent de l'identité de composition, mais font le plongeon l'un dans l'autre quand ils s'éloignent suffisamment de cette identité, et la ligne de démarcation très précise (marquée d'ailleurs par un phénomème limite, l'alternance des plongeons et des roulements) se prête à l'analyse de l'un des liquides par l'autre.*

J'ai été conduit à ce principe, dans un cas particulier, par l'examen de toutes les conditions de roulement et de plongeons l'un sur l'autre des mélanges d'alcool à 90° et d'acétone, variant centième par centième.

Je ne puis songer à démontrer un principe aussi général par un seul exemple, mais, comme il constitue la base d'un nouveau système d'analyse des mélanges liquides ou liquéfiables par roulement du semblable sur le semblable (Homéotropie), il trouvera sa vérification *a posteriori* dans des Mémoires suivants, consacrés à son application pour l'analyse des essences, au point de vue de leurs falsifications, et pour l'analyse des liquides alcooliques.

Je ne veux, dans ce Mémoire tout théorique, qu'expliciter ce principe, indiquer les résultats généraux qu'il m'a donnés dans les cas que j'ai pu traiter, et le moyen de l'utiliser pour toutes sortes d'autres mélanges.

Courbes d'analyse. — Soit un premier liquide, que nous appellerons *liquide principal,* dans lequel, à côté ou non d'autres matières, on veut doser un deuxième liquide, que nous appellerons l'*impureté;* par exemple, l'alcool dans l'eau pour les spiritueux, ou tel alcool supérieur dans un alcool vinique de degré donné, ou l'essence de térébenthine dans l'essence de citron, etc.

Il est commode pour l'exposition synthétique des faits, comme pour la pratique de l'analyse, de traduire graphiquement le principe fondamental, en prenant comme

abscisse, en centièmes ou millièmes, la proportion d'impureté dans le vase et comme ordonnée la proportion d'impureté dans la goutte.

Chaque point du graphique correspondra à une expérience faite sur 10 gouttes, et sera marqué par le chiffre des roulements obtenus. On aura donc sur ce champ d'expériences la vision immédiate de tous les résultats possibles.

On constate toujours qu'à identité de composition, c'est-à-dire pour tous les points de la bissectrice des axes, il y a roulements complets, 10, et qu'il en est encore de même pour tous les points de deux bandes à peu près symétriques de part et d'autre de cette bissectrice, c'est-à-dire pour les compositions plus ou moins semblables des deux liquides, goutte et support : *bandes de roulement*. Pour les points écartés de cette bissectrice, c'est-à-dire pour les expériences faites avec deux liquides dissemblables suffisamment, on a toujours à marquer, o roulement : *zone des plongeons*. Enfin, cette bande médiane à roulements complets et ces zones extrêmes à plongeons constants, ces compositions semblables et dissemblables, sont séparées par deux lignes, à gauche et à droite de la bissectrice, symétriques ou à peu près, correspondant à des nombres de roulements de 4 à 6, roulements souvent plus faibles : *lignes d'analyse*.

Qu'on me pardonne ici une représentation symbolique du Principe III encore plus matérialisée, et qu'on trouvera peut-être trop imagée, mais qu'il me paraît bien commode d'avoir en quelque sorte sous les yeux, tant pour l'exposition synthétique que dans chaque cas de difficulté pratique.

Pour un même mélange qualitatif, avec toutes ses compositions centésimales possibles, le champ d'expériences peut se figurer toujours ainsi :

Une plate-forme de roulements à la cote 10, traversant

le long de la bissectrice des axes les deux bas-fonds de gauche et de droite à la cote o, qui se relient à elle par deux pentes plus ou moins raides, à gradient plus ou moins élevé.

Dans les applications qui suivront, il sera ainsi commode, dans le langage et l'interprétation des courbes, d'avoir pour synonymes ou équivalents les expressions suivantes :

1° Gouttes et supports semblables, à roulements complets, et bande ou plate-forme des roulements;

2° Gouttes et supports dissemblables, à plongeons constants, et zones ou bas-fonds des plongeons;

3° Suite des compositions à roulement limite, à passage plus ou moins brutal de o à 10, et lignes d'analyse plus ou moins épaisses, à gradient plus ou moins élevé et pente plus ou moins raide de démarcation.

Ces termes expliqués, j'indiquerai plus rapidement et commodément le caractère des résultats obtenus dans les analyses déjà faites.

Emploi des courbes d'analyse. — Dans les divers mélanges auxquels j'ai eu affaire, j'ai trouvé des plates-formes de roulement de toutes les largeurs possibles : les unes très resserrées, de véritables arêtes le long de la bissectrice, qui se présentent surtout pour les mélanges de deux liquides à fonctions chimiques différentes; ce sont de beaux cas d'homéotropie, parmi lesquels je citerai les mélanges d'eau et d'alcool méthylique ou de méthylène, les mélanges d'alcool vinique à 20° et d'alcools supérieurs, les mélanges d'essence de moutarde avec l'alcool ou l'essence de pétrole, etc.

Les autres, au contraire, sont très larges, encore symétriques de chaque côté de la bissectrice, mais embrassant presque tout le champ des expériences; on n'a plus qu'aux angles extrêmes d'étroits bas-fonds, suffisants heureusement pour l'analyse.

Ce deuxième cas se présente pour les liquides de parenté chimique très grande, par exemple pour les mélanges de menthe Mitcham et menthe japonaise, additionnés même d'un demi-volume d'éther de pétrole ; et l'on a bien entendu aussi tous les cas intermédiaires.

Je remarquerai, une fois pour toutes, que cette existence de larges bandes de roulement importe peu à la netteté de l'analyse, laquelle dépend surtout de la finesse des lignes d'analyse. En effet, en s'adressant, comme réactifs, à des gouttes qui contiennent la dose *minima* d'impureté capable de les faire plonger toujours dans le liquide principal pur, on peut toujours, avec elles, si le gradient est élevé, caractériser par le roulement limite une dose minima et bien déterminée d'impureté dans le vase, par exemple un centième, souvent un millième ; car, avec une courbe d'analyse fine, à une même ordonnée correspondra toujours une même abscisse.

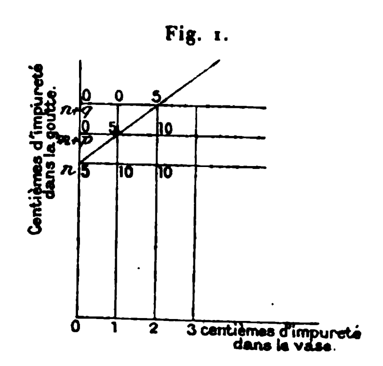
On voit que l'important dans cette méthode, c'est de s'arranger pratiquement pour avoir des lignes fines d'analyse, à gradient élevé, un passage brusque des plongeons complets aux roulements complets. C'est à atteindre ce but que j'ai mis tous mes efforts, depuis trois ans, dans chaque cas particulier d'analyse des essences et des alcools, et il m'est arrivé souvent de passer ainsi, peu à peu, par artifices assez simples, de la sensibilité du $\frac{1}{20}$ à celle du $\frac{1}{100}$, puis du $\frac{1}{1000}$.

Je ferai observer cependant que, lorsqu'un gradient trop faible de la courbe d'analyse se prête à une sensibilité insuffisante, on peut y remédier en procédant de la façon suivante, grâce à la continuité de ce gradient et en se reportant à l'examen de cette courbe d'analyse.

Soit n pour 100 l'ordonnée à l'origine de cette courbe d'analyse, c'est-à-dire la composition de la goutte, qui roule à limite sur le liquide principal pur : on prendra les trois réactifs n, $n+1$, $n+2$, ou plus généralement

n, $n+p$, $n+q$, et l'on aura un tableau d'expériences très analogue à celui ci-après.

Fig. 1.



On voit que, pour 30 gouttes, on a :

5 roulements sur le liquide principal pur,

15 roulements sur le liquide à 1 pour 100 d'impureté,

25 roulements sur le liquide à 2 pour 100 d'impureté.

On pourra alors, à cause de la continuité du phénomène, déterminer par interpolation la composition d'un liquide incriminé sur lequel on aura eu p roulements.

Il m'est arrivé d'appliquer ce procédé avec succès à une vingtaine d'échantillons synthétiques dont on m'avait demandé la teneur en millièmes, alors que mes courbes d'analyse ne me la donnaient à cette époque qu'au centième près.

Ceci établi, il est facile de voir quel usage on peu faire de ces courbes d'analyse pour un dosage quelconque de x centièmes d'impureté, par exemple.

Soit $n+p$ pour 100 la composition de la goutte qui correspond au roulement limite 4, 5, 6 sur 1 pour 100 d'impureté dans le vase.

Ayant constaté le roulement complet de ce réactif $n+p$ sur le liquide incriminé, ce qui indique la présence de plusieurs centièmes d'impureté, on diluera ce liquide

incriminé par du liquide principal pur, à un volume total 2, 3, x fois plus grand, jusqu'à obtenir le roulement limite.

Ce résultat obtenu, on saura que le liquide dilué contient 1 pour 100 d'impureté et que, par conséquent, le liquide primitif en contenait x fois plus.

La courbe d'analyse de gauche pourra alors servir à vérifier ce résultat, en fournissant la composition de la goutte qui doit rouler à limite sur ces x centièmes d'impureté dans le vase.

Dressage des courbes d'analyse. — On voit donc que, pour la pratique, la connaissance de l'ensemble des bandes de roulement, qui peut coûter beaucoup de temps et de dépenses, est inutile. Je ne les ai déterminées, dans un assez grand nombre de cas, que pour établir l'exactitude du Principe III.

La méthode de dosage par dilution, permet, en effet, de se contenter de la partie inférieure de la branche d'analyse de gauche, c'est-à-dire du côté des abscisses faibles; et même, à la rigueur, il suffit de connaître un seul chiffre, la composition de la goutte qui caractérise un centième ou un millième d'impureté dans le vase par son roulement limite.

Il est clair, d'après cela, que la méthode homéotropique permet de résoudre très vite tout problème d'analyse ayant pour objet de doser une impureté liquide soupçonnée dans un liquide principal quelconque.

Afin de diminuer les pertes de temps et les dépenses, surtout s'il s'agit de liquides coûteux, voici évidemment la marche à suivre la plus rapide.

S'étant procuré le liquide principal et l'impureté, à l'état chimiquement pur tous deux autant que possible, on fera une dizaine de mélanges synthétiques de 1 à 10 centièmes d'impureté, ou de 1 à 10 millièmes d'impureté pour le vase.

Reste à déterminer la composition des gouttes d'analyse.

On s'assurera d'abord que l'impureté plonge bien dans le liquide principal et l'on procédera ensuite par division dichotomique.

On essayera sur le liquide principal pur :

D'abord le mélange 50 pour 100
- s'il plonge, on prendra le mélange 25 pour 100
  - s'il plonge, le mélange 12,5 pour 100.
  - s'il roule, le mélange 37,5 pour 100.
- s'il roule, on prendra le mélange 75 pour 100.

On arrivera ainsi très vite à l'origine exacte n °/₀ de la courbe d'analyse.

On réalisera alors, avec les premiers mélanges ou directement, les réactifs $n + 1$ pour 100, $n + 2$ pour 100, $n + 3$ pour 100, etc., et l'on étudiera pour 10 gouttes l'effet de chacun d'eux sur les mélanges successifs 1, 2, 3 pour 100, etc., du vase, en notant chaque fois, sur un papier quadrillé, les résultats obtenus.

On tracera alors la courbe continue passant par les chiffres 4, ou 5, ou 6, et l'on verra qu'elle laisse tous les 0 à sa gauche et tous les 10 à sa droite.

On prendra enfin comme réactif fondamental $n + q$ celui qui correspond à l'abscisse $\frac{1}{100}$ ou $\frac{1}{1000}$.

CONCLUSION.

En dehors de son caractère de généralité, un autre avantage que me paraît présenter cette méthode d'analyse homéotropique, c'est que, dans une très large mesure, le dosage d'une impureté connue dans un liquide principal déterminé est indépendant de la présence des autres matières. D'abord il est absolument indépendant des ma-

tières solides qui peuvent être dissoutes dans le liquide incriminé; seules, les substances qui rendent le liquide visqueux, la glycérine par exemple, augmentent un peu la largeur des bandes de roulement. Mais, dans la plupart des cas, comme dans l'analyse des vins, cet inconvénient s'annule par la symétrie même de la bande de roulements, et d'ailleurs les nombreux moyens de vérification que fournit le procédé de dilution permettent de se débarrasser de cette cause d'erreur. Dans le cas d'un mélange d'impuretés volatiles, des alcools supérieurs et autres produits dans l'alcool vinique, par exemple, il est clair que l'indépendance des analyses successives ne subsiste que dans la limite de superposition des bandes de roulement. Nous verrons, aux applications particulières, comment la méthode de dilution dans le liquide principal pur permet toujours de classer les impuretés d'après leur abondance et de se placer dans un cas d'analyse possible pour chacune d'elles.

Je crois être arrivé, dans ce travail, à un double résultat : à un essai de théorie, qui classe la caléfaction dans une catégorie bien déterminée des phénomènes capillaires, et à la création d'une méthode d'analyse chimique pouvant rendre quelques services pratiques.

Si j'ai réellement atteint ce double but, je le devrai en majeure partie aux conseils continus et encourageants d'un maître éminent, M. Ditte, que je prie de vouloir bien agréer ici l'hommage de ma sincère reconnaissance.

SUR LE DEGRÉ DE PRÉCISION QUE L'ON PEUT ATTEINDRE DANS LES OBSERVATIONS ACTINOMÉTRIQUES;

PAR M. R. SAVÉLIEF.

Actinomètre de M. Violle.

A la fin d'un travail publié précédemment sur le même sujet ([1]), j'ai dit que j'entreprenais des recherches sur les propriétés de l'actinomètre de M. Violle; les résultats de ces recherches sont contenus dans le présent travail.

Je me suis servi dans mes travaux :

1° D'un actinomètre Crova dans lequel le thermomètre à alcool a été remplacé par un thermomètre à mercure;

2° D'un actinomètre Violle modifié comme je l'ai indiqué dans mon précédent travail;

3° D'un actinomètre en tout analogue au précédent, mais dont les dimensions étaient deux fois moindres.

En comparant ces deux derniers instruments, j'ai trouvé que le plus petit donne des résultats presque aussi rigoureux que le plus grand; je n'ai observé que cette seule différence, c'est que, pour le plus petit, il est nécessaire, dans les observations faites à l'air libre, d'agiter le liquide de l'enveloppe pour mélanger les couches de températures différentes, et mesurer la température à des intervalles de trois à cinq minutes; pour le plus grand, au contraire, il suffit d'observer à des intervalles de huit à dix minutes, et l'agitation du liquide n'est pas nécessaire; tout cela s'explique très bien si l'on considère que la masse du liquide est bien moindre dans le

---

([1]) *Sur le degré de précision que l'on peut atteindre dans les observations actinométriques* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXIX, p. 260; 1893).

petit instrument; malgré ce léger inconvénient, ce dernier est bien préférable toutes les fois que l'on doit transporter l'instrument pour faire des séries d'observations au dehors.

Les observations ont été calculées, comme je l'ai dit dans mon précédent travail, au moyen des formules suivantes basées sur la loi de Newton :

Le coefficient de refroidissement m se déduit :

Pour l'actinomètre Crova, de

$$e^{-m} = \frac{t_{n-1} - t_n}{t_{n-2} - t_{n-1}};$$

Pour l'actinomètre Violle, de

$$e^{-m} = \frac{\theta_n}{\theta_{n-1}},$$

t_n représentant l'indication de l'actinomètre, et θ_n les excès thermométriques sur la température de l'enveloppe à la $n^{\text{ième}}$ minute, pendant le refroidissement.

La température τ_0 de l'enveloppe de l'actinomètre Crova, pendant le refroidissement, s'obtient par la formule

$$\tau_0 = \frac{t_n - t_{n-1}e^{-m}}{1 - e^{-m}}.$$

Cette formule ayant été aussi appliquée à l'actinomètre Violle, la comparaison des températures calculées et observées a donné des résultats très satisfaisants.

Enfin, l'échauffement total v (c'est-à-dire l'échauffement observé augmenté du refroidissement calculé) s'obtient par la formule

$$v = m\frac{\theta'_n + \theta'_{n-1}e^{-m}}{1 - e^{-m}},$$

dans laquelle θ'_n est l'excès (calculé et observé) de la température du thermomètre actinométrique sur celle de l'enveloppe, au commencement de la $n^{\text{ième}}$ minute de la période du refroidissement de l'actinomètre.

En premier lieu, j'ai cherché à déterminer la perte de chaleur par la tige du thermomètre actinométrique.

Pour cela, j'ai comparé le thermomètre Baudin n° 13309 aux quatre autres thermomètres dont la valeur en eau des réservoirs a varié de 0,246 à 0,836, l'unité étant la petite calorie, et le diamètre de la tige à la naissance du réservoir, de $2^{mm},5$ à $4^{mm},9$.

J'ai admis, comme première approximation, que la perte de chaleur pour 100, par la tige du thermomètre, est proportionnelle à la puissance $\frac{3}{2}$ du diamètre de la tige, et inversement proportionnelle à la valeur en eau du réservoir. Cela peut être vrai pour un état calorifique stationnaire; on peut l'admettre aussi approximativement pour l'état variable des températures, d'autant plus que l'on est obligé de commettre une faible erreur due à ce que l'on suppose les tiges des thermomètres semblables entre elles, tandis que le rapport du diamètre de la tige à celui du canal capillaire varie de l'un à l'autre.

La perte pour 100 de chaleur par la tige est donc

$$\Delta = A \frac{d^{\frac{3}{2}}}{c}.$$

c est la valeur en eau du réservoir en petites calories;
d est le diamètre de la tige exprimé en millimètres;
A est le coefficient empirique dont la valeur moyenne a été trouvée égale à $0,040 \pm 0,002$.

Comme, pour la plupart des thermomètres, Δ est inférieur à 10 à 12 pour 100, la formule ci-dessus permet de déterminer la perte avec une erreur inférieure à 1 pour 100, c'est-à-dire inférieure à la limite de précision des observations.

Cette formule n'est du reste applicable qu'aux thermomètres en verre dur et vert dont je me suis servi dans mes recherches. De plus, en raison de la réserve que j'ai faite relativement à la question du diamètre du canal ca-

pillaire du tube, il est bon de n'appliquer cette formule que dans le cas où il est impossible de déterminer expérimentalement la perte par la tige.

Il était utile de pouvoir comparer le pouvoir émissif de la surface d'un thermomètre soigneusement enfumé à celui de la même surface recouverte de noir de platine ([1]).

Dans ce but, deux thermomètres nos 13308 et 13309 furent platinés et comparés au thermomètre n° 13346; la couche de platine fut ensuite enlevée, les réservoirs enfumés avec soin, et ils furent de nouveau comparés au n° 13346. Il résulte de ces comparaisons que le coefficient de refroidissement est le même, que les réservoirs soient ou non platinés; la couche de noir de platine n'a donc pas d'influence sur le pouvoir émersif ou absorbant de l'actinomètre; M. Chwolson ([2]) est arrivé, du reste, au même résultat.

Le platinage du réservoir ne me paraît utile que pour le préserver de la rupture lorsque son noircissement à la fumée est fait par des personnes inexpérimentées; la flamme d'une lampe à pétrole sans verre donne une couche d'un beau noir.

La laque noire, recommandée par M. Chwolson, ne m'a point paru convenable pour noircir les thermomètres, à la surface desquels elle adhère mal; mais je l'ai employée avec succès pour noircir le réservoir métallique de l'actinographe.

Je me suis aussi préoccupé de chercher comment varie l'absorption de chaleur par une surface noire en fonction

---

([1]) Pour platiner les réservoirs, je les argente par la méthode connue, puis je dépose une couche galvanoplastique de cuivre, et enfin une seconde couche galvanique de zinc. En plongeant le réservoir ainsi préparé dans une solution de chlorure de platine, ce métal se substitue au zinc en se déposant sous la forme d'un enduit noir. On tient compte, dans le calcul de la valeur en eau de réservoir, du poids des métaux précipités.

([2]) Chwolson, *Construction d'un actinomètre et d'un pyrhéliomètre,* p. 89 et 165.

de l'angle d'incidence; dans ce but, j'ai observé simultanément le thermomètre n° 13446, placé dans une position invariable dans son enveloppe, avec le n° 13309; le diamètre de la boule de ce dernier est de $12^{mm},5$, et le diamètre de l'orifice circulaire de l'actinomètre de $7^{mm},3$; ce thermomètre fut d'abord placé dans son enveloppe dans sa position normale, c'est-à-dire de manière que l'axe du faisceau de rayons solaires passant par le centre de l'orifice rencontrât le centre du réservoir thermométrique; puis celui-ci fut déplacé de 2^{mm} dans une direction perpendiculaire à l'axe du faisceau; dans le second cas, le rapport des indications du deuxième thermomètre à celles du premier fut trouvé constant à moins d'un centième près; l'angle d'incidence paraît donc ne pas influer, du moins pour de petites variations, sur l'absorption de la chaleur.

On peut prévoir, d'après ces observations, que les courants de connexion du liquide contenu dans le réservoir thermométrique sont aussi sans influence sur l'absorption de chaleur; pour m'en assurer, j'ai comparé le thermomètre n° 13446 aux deux autres thermomètres; chacun de ces deux derniers a été observé, d'abord par la méthode ordinaire, c'est-à-dire le thermomètre étant fixe, tantôt en imprimant à l'axe du thermomètre une rotation de 180° à des intervalles successifs de quinze à vingt secondes; aucune influence notable n'a été reconnue : en effet, dans le n° 13308, la rotation a diminué les indications de 0,7 pour 100, et dans le n° 13309 elle les a augmentées de 1 pour 100; les différences observées dans les deux cas sont donc inférieures à la limite de précision des observations. Dans d'autres observations, la tige du thermomètre fut inclinée sur l'horizon dans les limites de 38° à 45°; le mélange du liquide chaud avec les parties plus froides était dans ce cas bien plus énergique, et cependant son influence sur les indications du thermomètre fut complètement négligeable.

En rapprochant les résultats précédents de l'analyse que j'ai faite dans mon dernier travail, des corrections à faire subir à l'actinomètre Violle, modifié par moi, il est facile de voir qu'en général aucune des corrections n'atteint la limite de précision des observations, hormis une seule, celle de la chaleur enlevée au réservoir par la tige du thermomètre; mais on peut déterminer cette correction avec une approximation suffisante; cet instrument, simple et peu coûteux, peut donc être appliqué avec succès à la détermination exacte de l'intensité calorifique de la radiation solaire.

REMARQUES SUR L'INERTIE DES AGENTS OXYDANTS OU RÉDUCTEURS DANS LES ANALYSES PAR VOIE HUMIDE;

PAR M. BERTHELOT.

L'emploi du permanganate de potasse comme agent oxydant, celui du sulfate ferreux comme agent réducteur, et, plus généralement, celui des composés susceptibles d'être soit oxydés, soit réduits, est continuel dans les analyses volumétriques; mais il donne lieu à certaines incertitudes, fréquemment signalées par les expérimentateurs: peut-être ne sera-t-il pas inutile de rappeler à cet égard quelques observations que j'ai eu occasion de faire.

Soit, par exemple, le dosage de l'acide persulfurique, au moyen d'une dissolution de sulfate ferreux mélangé d'acide sulfurique. En opérant à froid, si l'on verse la solution ferreuse goutte à goutte dans la solution persulfurique, il se développe une teinte brune, et, parvenue à un certain terme, la liqueur se décolore. Mais ce terme n'est pas toujours nettement accusé, et il peut arriver que l'on ajoute une proportion du réactif double ou triple de la

zone sur les sels manganeux (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 795; 1882), de la formation d'un composé intermédiaire, résultant soit de l'existence temporaire d'un sel manganique, soit de l'union de l'acide permanganique avec un sel manganeux. Les observations relatives à la réaction des sels ferreux, tant sur les acides de l'azote, que sur l'acide persulfurique, tendent à donner quelque probabilité à la dernière interprétation.

Il est essentiel d'ajouter que l'oxyde manganique et les autres oxydes du manganèse intermédiaires, que l'on serait porté à faire intervenir, loin de faciliter ce genre de réactions, ont au contraire la propriété de l'arrêter; c'est notamment ce que l'on observe dans les oxydations de l'acide arsénieux, et même de l'acide oxalique, par le permanganate, ajouté goutte à goutte et à froid. Dès que la liqueur brunit et donne lieu à un précipité, ce précipité, au lieu de se redissoudre par l'addition ultérieure du permanganate, tend souvent à augmenter : un excès de permanganate ne suffit pas toujours pour améliorer la marche de la réaction, même en chauffant, et souvent la limite ne peut plus être définie directement.

Mais, une fois la liqueur colorée notablement, on y parvient en réduisant le tout par une addition convenable d'acide oxalique, ou de sulfate ferreux; puis on dose, comme à l'ordinaire, l'excès du réactif réducteur à l'aide du permanganate. Ces précautions sont bien connues des analystes; mais il n'est pas inutile d'en expliquer la signification.

Dans tous les cas de ce genre, nous avons affaire à un composé instable, tour à tour réduit et oxydé et sans cesse régénéré, conformément à un mécanisme que j'ai mis en évidence dans les principales réactions de l'eau oxygénée (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5[e] sér., t. XXI, p. 150).

RECHERCHES THERMOCHIMIQUES SUR LES SUBSTITUTIONS EN CHIMIE MINÉRALE;

PAR M. BERTHELOT.

§ I. — GÉNÉRALITÉS.

1. Examinons la chaleur mise en jeu lorsqu'un élément, métalloïde ou métal, en remplace un autre de même fonction, phénomène extrêmement fréquent en Chimie et auquel on a même cherché à ramener le type de toute métamorphose chimique simple. Les réactions électrolytiques opérées en présence de l'eau se rattachent également aux substitutions.

L'étude des quantités de chaleur mises en jeu dans les phénomènes de substitution a donné lieu à un grand nombre d'expériences, et l'on a cherché à diverses reprises à en dégager quelques relations générales; mais, par suite de la multiplication incessante des résultats, une certaine confusion existe aujourd'hui dans les esprits. Aussi paraît-il utile de préciser les résultats acquis, en les rapportant aux données les plus exactes qui aient été acquises par les travaux de ces dernières années, soit comme mesure des valeurs numériques, soit comme notion des conditions rigoureuses des comparaisons. Une revision de ce genre doit être exécutée de temps en temps dans les diverses branches de la Science, si l'on veut éprouver la valeur actuelle des lois et des idées générales, acceptées aux époques qui nous ont précédés et qui se transmettent, tant que les problèmes posés tout d'abord, ou toujours subsistants, ne sont pas soumis à de nouvelles discussions.

A l'origine, dans l'étude du problème des substitutions en particulier, on avait mélangé des notions chimiques et des notions physiques dissemblables et qui ont été distinguées depuis.

Au point de vue chimique pur, les notions de poids moléculaires, de poids atomiques et de poids équivalents n'ont été définies que peu à peu, et cependant leur définition est essentielle, si l'on veut prendre une idée claire de la substitution des éléments les uns aux autres : par exemple, de la substitution du chlore monovalent à l'oxygène bivalent; du potassium, ou de l'hydrogène monovalent, au calcium, au fer, ou au plomb, bivalents; ou bien encore de l'acide chlorhydrique monobasique à l'acide sulfurique, qui possède deux basicités successives.

Au point de vue physico-chimique, on avait également confondu les données obtenues dans des conditions dissemblables, telles que la constitution anhydre des corps, leur constitution hydratée et leur constitution dissoute; et dans la constitution anhydre, en particulier, l'état gazeux, liquide, ou solide, pour les composants, comme pour les composés. Or, quand les corps se remplacent les uns les autres, il convient de ramener chacun des éléments, ou des groupes substitués, à une constitution et à un état déterminés, toujours les mêmes; afin de déterminer complètement les différences thermiques correspondantes à la substitution. Il est facile, d'ailleurs, d'atteindre ce but, car il suffit d'ajouter aux nombres bruts obtenus dans les expériences les chaleurs consommées ou dégagées dans les changements physico-chimiques de chaque élément, ou groupe substitué, de façon à les rapporter aux états divers de ces éléments. Entrons dans quelques détails, afin de préciser les idées.

2. Soient, par exemple, le *changement d'état purement physique :* si l'on a constaté que la substitution du

chlore gazeux au brome liquide

Vis-à-vis d'un métal dégage une quantité de chaleur			A
Vis-à-vis d'un autre métal	»	»	B
Vis-à-vis d'un troisième métal	»	»	C

Ces mêmes substitutions, calculées pour le brome gazeux, dégageront respectivement A — 3,7; B — 3,7; C — 3,7 : or les différences A — B, A — C, B — C sont indépendantes de l'état sous lequel le brome a pu être séparé, pourvu que cet état soit le même dans tous les cas. Mais ces différences varient suivant l'état gazeux, liquide, solide, ou dissous, du composé. Il convient donc d'établir l'identité de ces états pour les composés que l'on se propose de comparer, c'est-à-dire de prendre les trois composés sous le même état physique.

3. Envisageons encore les diversités chimiques relatives à l'*état solide :* il y a lieu également d'examiner séparément les corps anhydres, réagissant en l'absence de l'eau, et les précipités, formés en présence de l'eau. Ces précipités eux-mêmes, au moment où ils se séparent, existent tantôt à l'état cristallisé et tantôt à l'état amorphe; tantôt à l'état anhydre et tantôt à l'état d'hydrates, qui peuvent être eux-mêmes stables ou dissociés. Enfin il convient de distinguer dans les études de Statique chimique et de Thermochimie les précipités qui se présentent tout d'abord sous un état invariable, et ceux qui éprouvent des transformations successives, dans leur constitution plus ou moins hydratée et dans leur condensation moléculaire (oxydes de chrome, de fer; iodure d'argent, etc.); ces différences et ces transformations se traduisant par certains dégagements ou absorptions de chaleur.

4. Dans l'*état dissous,* on n'a pas suffisamment distingué les cas où il s'agit d'hydrates stables et ceux où il s'agit de corps anhydres, ou de corps qui forment des hydrates dissociés, toujours dans l'état de dissolution,

bien entendu. Cependant la constitution différente des corps dissous peut être établie à la fois par la diversité de leurs réactions chimiques et par celles de leurs propriétés physiques, spécialement par la diminution de tension de vapeur de l'eau combinée dans leurs hydrates, tant à l'état cristallisé qu'à l'état dissous.

5. Ces conditions multiples influent sur les relations chimiques et thermiques qui règlent les substitutions. Aussi, pour la rigueur des comparaisons, est-il essentiel, je le répète, de les établir seulement entre des corps amenés à des constitutions et à des états strictement comparables. Observons cependant que les diversités paraissent s'effacer en grande partie, lorsque tous les corps concourant à la réaction existent réellement dans l'état dissous. Dans les autres cas, elles se traduisent par des rapprochements plus spéciaux et qui intéressent en outre la classification des éléments et celle de leurs composés parallèles.

6. Le problème de la substitution étant ainsi formulé dans toute sa généralité, essayons de le caractériser davantage au point de vue thermochimique. Nous envisagerons d'abord les *substitutions d'éléments*, substitutions qui répondent si souvent à des phénomènes effectifs; nous les envisagerons sous deux chefs fondamentaux, qui répondent aux cas extrêmes, c'est-à-dire dans l'état anhydre et dans l'état dissous.

Nous nous attacherons spécialement aux composés binaires, pour ne pas trop compliquer la question, et nous distinguerons les substitutions entre les métaux proprement dits, qui jouent dans la plupart des cas le rôle d'élément électropositif, spécialement dans les réactions accomplies par voie humide; et les substitutions entre les métalloïdes, qui jouent dans un grand nombre de circonstances le rôle d'élément électronégatif, par voie humide.

Observons cependant, que, dans un cas comme dans l'autre, lorsqu'il s'agit de sels dissous, c'est-à-dire d'une classe extrêmement étendue de composés, les relations de substitution, observables sur les composés binaires, s'étendent également aux oxysels, formés de trois éléments; ce qui donne aux résultats observés un plus grand degré de généralité. Dans cette circonstance, on sait qu'il convient d'envisager, d'un côté les métaux, et de l'autre un groupe fictif appelé *ion,* formé par l'association de l'oxygène avec un métalloïde, et qui joue le même rôle que le chlore ou les éléments simples.

Chlorures......	RCl	et	$R'Cl^2$
Azotates.......	$R(AzO^3)$	Sulfates.........	$R'(SO^4)$

De même l'ammonium, groupe composé, joue le même rôle qu'un métal monovalent

$$KCl\ldots(AzH^4)Cl.$$

On sait que ces ions jouent un grand rôle en électrochimie.

Pour ne faire aucune hypothèse dans nos calculs, nous évaluerons la chaleur dégagée lorsqu'un radical simple remplace un ion, en regardant l'ion comme formé par ses éléments libres, c'est-à-dire dans le cas de AzH^4, nous établirons le calcul depuis $Az + H^4$; dans le cas de AzO^3, depuis $Az + O^3$; dans le cas de SO^4 depuis $S + O^4$: ce qui évite toute fiction dans l'étude des substitutions thermiques.

7. Les substitutions simples et directes d'éléments ne sont pas les seules qu'il convienne d'envisager et il convient de montrer ici toute l'étendue de la question, sauf à en limiter l'examen. En effet, ces substitutions peuvent être accompagnées d'une seconde réaction : l'élément substituant se combinant avec l'élément substitué, comme

il arrive dans la formation de l'acide hypochloreux

$$2Cl^2 + 2HgO = HgCl^2 + Cl^2O.$$

Ce phénomène n'est pas très fréquent en Chimie minérale; mais il est au contraire fort répandu en Chimie organique

$$Cl^2 + CH^4 = CH^3Cl + HCl.$$

Les phénomènes thermiques qui l'accompagnent seront étudiés ailleurs. Ils sont d'autant plus intéressants qu'ils jouent un grand rôle dans la constitution des combinaisons endothermiques, l'énergie développée par la formation du composé exothermique étant utilisée pour la formation de l'autre combinaison (*Essai de Méc. Chim.*, t. II, p. 28); notion précise qui a fait disparaître les anciennes idées sur les affinités prédisposantes.

Il se produit également des substitutions des composés binaires entre eux : par exemple, un hydracide en remplace un autre

$$AgCl + HI = AgI + HCl;$$

ou bien un hydracide remplace l'eau, ou l'hydrogène sulfuré

$$CaS + 2HCl = CaCl^2 + H^2S;$$

et ces phénomènes s'étendent également à la substitution des hydracides aux oxacides, et des oxacides entre eux.

Réciproquement, les hydrates d'oxyde et les oxydes anhydres peuvent se substituer les uns aux autres dans les sels; ce qui donne lieu notamment à la précipitation des oxydes métalliques par les alcalis, ou par les autres oxydes. De même les précipitations de sulfures métalliques par les sulfures alcalins. De même encore la multitude des doubles décompositions salines, entre sels binaires et oxysels, qui sont ramenées aux mêmes types généraux.

J'ai dû rappeler l'ensemble de ces phénomènes; mais ce n'est pas ici le lieu d'y revenir autrement, ni de rechercher quels rapprochements numériques pourraient être signalés entre les quantités de chaleurs dégagées dans des cas aussi nombreux et aussi divers. Ces rapprochements auraient d'ailleurs peu de nouveauté pour l'étude des doubles décompositions, attendu que la discussion générale des conséquences qui résultent des mesures thermiques, au point de vue de la prévision et de l'interprétation des réactions chimiques, a été développée dans le second volume de mon *Essai de Mécanique chimique*. Mais il paraît nécessaire de retracer ici avec développement le tableau des relations numériques observables pour les quantités de chaleur dégagées par les substitutions simples d'éléments, relations dont l'étude spéciale ne rentrait pas dans le plan de cet Ouvrage; ce sera l'objet du présent Mémoire.

Avant d'entrer dans le détail des valeurs numériques, rappelons d'abord quelques relations thermiques générales, observées dans l'étude des sels dissous, et marquons-en la signification réelle.

§ II. — LOIS D'ANDREWS. — MODULES DE FAVRE ET SILBERMANN. — THERMONEUTRALITÉ SALINE.

1. Signalons d'abord ces lois; puis nous dirons dans quelles limites elles sont vérifiables. Andrews a formulé les lois suivantes, déduites de ses expériences ([1]).

Étant donné un sel neutre, c'est-à-dire un sel formé en rapports équivalents:

1° Quand une base en déplace une autre, le dégagement de chaleur est indépendant de la nature de l'acide;

2° Quand un acide en déplace un autre, le dégagement de chaleur est indépendant de la nature de la base.

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XIV, p. 70.

2. Il en résulte que le mélange de deux sels neutres dissous ne doit pas donner lieu ni à un dégagement, ni à une absorption de chaleur; ce que Hess a exprimé par le nom de *thermoneutralité*.

3. Observons que ces relations exigent que le sel primitif et le sel résultant demeurent pareillement dissous; mais les bases peuvent être insolubles et les acides également.

4. Si nous appelons Q, Q', Q'' les quantités de chaleur dégagées par l'union d'un acide donné avec les diverses bases, les sels résultants demeurant dissous, nous aurons pour tous ces sels neutres, pris deux à deux,

$$Q - Q' = K,$$

K étant une constante caractéristique, indépendante de la nature individuelle de l'acide, d'après la première loi.

5. Si nous appelons Q, Q_1, Q_2 les quantités de chaleur dégagées par l'union d'une base donnée avec les divers acides, le sel résultant demeurant dissous, nous aurons pour ces sels neutres, pris deux à deux,

$$Q - Q_1 = K_1,$$

K_1 étant une constante caractéristique, indépendante de la nature individuelle de la base, d'après la seconde loi.

En dressant une double liste des valeurs K et des valeurs K_1, jointe au nombre Q, on doit, d'après cette double liste, pouvoir calculer toutes les chaleurs de neutralisation.

6. Il résulte de ces deux lois que lorsqu'un métal, ou bien un groupement assimilable à un tel élément positif, se substitue à un autre, dans un sel neutre, sans altération de la neutralité chimique (rapport équivalent entre l'acide et la base), le dégagement de chaleur est constant.

7. Il en résulte également que lorsqu'un métalloïde, ou

bien un groupement assimilable à un tel élément négatif (ion), se substitue à un autre dans un sel neutre, sans altération de la neutralité chimique, le dégagement de chaleur est constant. Par exemple, la chaleur de formation d'un chlorure dissous l'emporte d'une quantité constante sur la chaleur de formation d'un bromure, ou d'un iodure, ou d'un azotate, etc., du même métal.

8. Ces deux nouvelles relations constituent les lois des modules, énoncées par Favre et Silbermann (¹); elles sont la conséquence des deux premières. C'est ce qu'il est facile de prouver. En effet, traduisons-les par des formules.

9. Supposons que l'on combine un métal avec l'oxygène, ce qui forme une base; puis un métalloïde (ou un ion) avec l'hydrogène, ce qui forme un acide; enfin que l'on fasse réagir l'acide sur l'oxyde, ce qui forme un sel et de l'eau : mesurons la chaleur dégagée dans cette série d'opérations.

Rapportons d'ailleurs le calcul à 1 atome d'oxygène et à 2 atomes d'hydrogène, pour plus de simplicité, M et R désignant des poids atomiques simples ou doubles, suivant les cas.

Or, d'une part,

$$M + O = MO, \text{ dégage G Calories,}$$
$$R + H^2 = RH^2, \text{ dégage P Calories,}$$
$$RH^2 + MO = MR + H^2O, \text{ dégage Q Calories.}$$

D'autre part,

$$M + R = MR, \text{ dégage A Calories,}$$
$$H^2 + O = H^2O, \text{ dégage W Calories.}$$

L'état initial et l'état final étant les mêmes (pourvu que MR et H^2O soient regardés comme juxtaposés, c'est-

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3ᵉ série, t. XXXVII, p. 486.

à-dire chimiquement séparés), on a

$$G + P + Q = A + W.$$

Envisageons d'abord le cas où l'on fait varier le radical positif, c'est-à-dire le métal (ou la base), sans changer le radical négatif (ou l'acide). Avec un second métal M', nous aurons de nouvelles valeurs thermiques G', Q', A', ainsi que la relation

$$G' + P + Q' = A' + W,$$

et par conséquent

$$(A - A') = (G - G') + (Q - Q').$$

Ainsi, la différence des chaleurs de formation de deux sels, à radical négatif commun et à métal variable, est égale à la différence entre la chaleur de combinaison des deux oxydes avec le même acide (Q — Q'), accrue de la différence des chaleurs d'oxydation des deux métaux (G — G').

Cette relation est indépendante de l'état solide, liquide, gazeux, ou dissous, des divers corps simples ou composés qui concourent à la réaction.

Faisons maintenant varier le radical négatif (ou l'acide) sans changer le radical positif, métal (ou la base). Avec un nouveau radical R', nous aurons les valeurs P_1, Q_1, A_1,

$$G + P_1 + Q_1 = A_1 + W$$

et par conséquent

$$(A - A_1) = (P - P_1) + (Q - Q_1).$$

Ainsi, la différence des chaleurs de formation de deux sels à métal commun et à radical négatif variable est égale à la différence entre la chaleur de combinaison des deux acides avec une même base ($Q - Q_1$), accrue de la dif-

férence des chaleurs de combinaison des deux radicaux négatifs avec l'hydrogène $(P - P_1)$.

Cette relation est pareillement indépendante de l'état solide, liquide, gazeux, ou dissous des divers corps intervenant dans la réaction.

10. Ces relations générales étant établies, supposons maintenant que nous opérions les échanges entre deux sels dissous.

Étant admis que la variation de la chaleur dégagée avec deux bases unies à divers acides est indépendante de la nature de l'acide, c'est-à-dire

$$Q - Q' = K;$$

alors

$$A - A' = (G - G') + K = S;$$

ce qui signifie que le module de substitution, S, d'un radical positif, tel qu'un métal par un autre, est constant.

D'autre part, étant admis que la différence de la chaleur dégagée par deux acides unis à diverses bases est indépendante de la nature de la base, c'est-à-dire

$$Q - Q_1 = K_1,$$

alors

$$A - A_1 = (P - P_1) + K_1 = S_1;$$

ce qui signifie que le module de substitution, S_1, d'un radical négatif par un autre est constant.

Ces relations d'ailleurs seraient applicables non seulement aux bases solubles et aux acides solubles, mais aussi aux oxydes et aux acides précipités.

11. De ces lois, supposées rigoureuses, résultent diverses conséquences, qui ont eu cours en effet dans la science pendant un certain temps, telles que la thermoneutralité saline, laquelle s'en déduit immédiatement. En effet, le mélange de deux sels neutres dissous, qui ne fournissent aucun précipité, serait seulement susceptible

de donner lieu à l'échange partiel ou total de deux bases entre deux acides, sans changement dans la neutralité chimique. Or si l'échange de l'une des bases entre les deux acides dégage K, l'échange inverse de la deuxième base, suivant la même proportion, absorberait précisément — K, d'après l'une des lois. De même pour l'échange de deux acides vis-à-vis d'une même base, d'après l'autre loi.

12. Il résulte encore de là qu'il ne devrait pas exister de sels doubles à l'état dissous : autrement leur formation ajoutera une quantité de chaleur complémentaire, qui altérera les différences K et K_1.

De même, il ne devrait pas exister de sels acides à l'état dissous, par la même raison. Enfin, ce raisonnement tendrait à exclure également l'existence de sels basiques à l'état dissous.

On voit qu'il y a là toute une doctrine, dont on trouverait la suite, plus ou moins contestable, dans les théories actuelles, relatives au rôle des ions dans la dissociation électrolytique.

13. Nous avons énoncé les lois supposées des substitutions et des modules dans toute leur netteté; il convient maintenant d'en apprécier le degré d'exactitude et les limites.

En premier lieu, ces lois ne sont applicables qu'aux sels dissous : si l'on envisage les sels à l'état anhydre, la généralité de relations qu'elles expriment disparaît; ainsi que le montrent les rapprochements numériques qui seront exposés tout à l'heure. Tout au plus, subsistent-elles dans quelques comparaisons particulières et pour certains groupes de métaux. De même, elles ne sont pas exactes pour les sels précipités.

Enfin, pour les sels dissous, il existe un certain nombre d'acides et d'oxydes métalliques qui ne satisfont pas à ces lois, même d'une manière approchée. Ainsi, par exemple,

la substitution de la potasse, 2KHO, à l'oxyde de mercure, HgO, dégagerait :

	Cal
Dans le chlorure de mercure dissous..	+ 27,4 — 19,0 = + 8,4
Dans le bromure de mercure.........	+ 27,4 — 27,4 = 0,0
Dans l'acétate de mercure...........	+ 26,6 — 6,0 = + 20,6
Dans le cyanure de mercure, elle absorberait, au contraire............	+ 5,8 — 31,0 = — 25,2

On voit qu'il n'y a là aucune valeur constante. Aussi la substitution n'a-t-elle pas lieu pour le dernier cas, se trouvant remplacée en fait par la réaction inverse.

Or, d'après la loi des modules, on aurait dû obtenir la valeur commune : + 8,4. Les chlorure, bromure, cyanure de mercure sont d'ailleurs des sels stables en présence de l'eau.

On voit par là que si la potasse déplace l'oxyde de mercure dans le chlorure et l'acétate, elle doit, au contraire, être déplacée par un oxyde dans le cyanure : ce que l'expérience confirme. La même inversion entre les valeurs thermiques de substitution, aussi bien qu'entre les réactions effectives, existe entre la potasse et l'oxyde ferreux, dans les cyanoferrures. A la vérité, dans ce dernier cas, il s'agit de sels doubles ; mais, d'après les théories précédentes, de tels sels ne devraient pas exister dans les dissolutions.

14. Réciproquement, la substitution des acides les uns aux autres ne fournit de valeurs à peu près constantes que lorsque l'on compare certaines séries de sels. Par exemple, les trois hydracides, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, dégagent sensiblement la même quantité de chaleur en se combinant aux bases alcalines, aussi bien qu'à la plupart des oxydes métalliques, pour former des sels solubles. Mais il en est autrement avec l'oxyde de cadmium, et surtout avec l'oxyde de mercure.

Acide chlorhydrique et oxyde de mercure..........	+ 19,0
Acide bromhydrique et oxyde de mercure..........	+ 27,4

Citons encore les exemples suivants, qui sont tout à fait caractéristiques.

		Différences.
L'acide chlorhydrique et la potasse..........	+ 27,4	
		+ 0,8
L'acide acétique dégage en s'unissant avec la potasse................................	+ 26,6	
		+ 21,6
L'acide cyanhydrique et la potasse..........	+ 5,8	

Or, en s'unissant à l'oxyde de mercure,

		Différences.
L'acide chlorhydrique......................	+ 19,0	
		+ 13,0
L'acide acétique dégage....................	+ 6,0	
		— 12,0
L'acide cyanhydrique......................	+ 31,0	

Ici encore il n'existe aucune différence constante entre la chaleur de neutralisation de la potasse et de l'oxyde de mercure, combinés aux divers acides. Il n'est pas jusqu'au signe de cette différence qui ne soit changé; et cette inversion numérique des chaleurs dégagées est vérifiée par l'expérience chimique, l'acide cyanhydrique étant déplacé par l'acide chlorhydrique vis-à-vis de la potasse; tandis qu'il le déplace, au contraire, vis-à-vis de l'oxyde de mercure.

15. Les faits qui suivent présentent un caractère plus général.

La constance numérique de la différence entre les chaleurs de combinaison des différents acides avec une même base, aussi bien que la constance de la différence entre les chaleurs de combinaison des différentes bases avec un même acide, et, par conséquent, la constance des modules de substitution entre métaux, ou entre métalloïdes, ne se vérifient jamais d'une façon absolue, parce que les chaleurs mêmes de combinaison varient avec la dilution, et cela suivant des lois spéciales à chaque sel. Il en résulte que la thermoneutralité saline n'existe presque jamais en toute rigueur : le mélange de deux solutions salines, même très étendues, donnant en général lieu à quelque dégagement, ou absorption de chaleur.

16. Ces phénomènes sont particulièrement marqués pour les acides réputés faibles, dont la chaleur de combinaison avec les bases alcalines varie notablement avec la dilution, et cela d'une façon bien plus marquée que la chaleur de neutralisation des acides réputés forts. On remarque déjà qu'il en est ainsi pour les acides organiques de la formule $C^n H^{2n} O^2$ (acides gras), comparés aux acides chlorhydrique ou azotique. Mais les observations sont surtout frappantes pour des acides tels que l'acide borique, ou l'acide carbonique. Pour de tels acides, on ne saurait parler de différences constantes entre les chaleurs de neutralisation vis-à-vis des alcalis; ces différences variant du simple au double avec les proportions relatives du dissolvant, ainsi qu'avec l'influence d'un excès de base; influence qui est, au contraire, presque insensible pour les acides forts (1).

17. Il en est de même des bases faibles, ammoniaque, aniline, alumine, oxyde ferrique, etc., combinées aux divers acides, et particulièrement aux acides faibles : l'écart entre la chaleur de neutralisation de ces bases et celle des alcalis proprement dits, combinés à un même acide, étant d'autant plus fort que la dilution est plus grande, et cet écart variant en outre avec l'excès de base employée (2).

J'ai tiré de ces faits (3) une définition exacte du caractère des acides forts, comparés aux acides faibles, et des bases fortes, comparées aux bases faibles; comparaison qui n'était appuyée jusque-là que sur une notion vague de leurs réactions; et j'ai montré comment ces faits résultent de la séparation des sels de semblables acides et de sem-

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXIX, p. 463 et suiv.

(2) Même Recueil, 4e série, t. XXX, p. 145. — Sels d'aniline, 6e série, t. XXI, p. 357.

(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXIX, p. 513. — *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 196 et 276.

blables bases en acides libres et bases libres par l'action de l'eau, ou plutôt en sels acides et sels basiques. Cette dissociation, ou, plus exactement, cette séparation est semblable à celle des éthers, et elle donne lieu à des équilibres qui dépendent des proportions relatives des composants mis en présence : acide et base d'une part, sel neutre et eau d'autre part.

18. Une autre observation non moins essentielle s'applique à la différence entre la chaleur de neutralisation des bases solubles et celle des bases insolubles. Elle tient aux changements successifs que ces dernières bases éprouvent dans leur état d'hydratation et de condensation moléculaire : soit, dans les premiers moments de leur précipitation, soit pendant la durée de leur conservation, soit enfin au sein même des dissolutions de leurs sels.

Ces changements sont particulièrement marqués pour les sels des sesquioxydes, alumine, oxyde ferrique, oxyde chromique, etc. J'ai publié diverses expériences à cet égard (¹), et M. Recoura a spécialement étudié les sels chromiques sous le même point de vue. Il est clair qu'on ne saurait appliquer immédiatement et sans examen à de telles bases les modules de substitution normaux, trouvés avec les bases ordinaires, en se fondant uniquement sur la connaissance de leur formule chimique ; pour reconnaître jusqu'à quel point on y est autorisé, il faudrait entrer dans une discussion fort délicate, et même fort incertaine, sur la constitution réelle qui correspond aux différents états de ces bases.

La même observation s'applique à certains acides insolubles, qui présentent l'état amorphe, colloïdal, ou pseudosoluble, tels que les acides stannique, silicique, tellureux, etc.

(¹) Ce Recueil, 2ᵉ série, t. XXX, p. 151, 171, 176, 176, etc. (Sels ferriques); — 5ᵉ série, t. IV, p. 161 168 et suivantes, 174, 178 (Carbonates et oxydes); — t. IX, p. 44, etc.

Elle paraît encore applicable aux modules de substitutions métalliques relatifs à l'état isolé à certains métaux polymorphes, tels que le platine, ses congénères, et l'or lui-même.

19. Quelques personnes ont pensé qu'on pourrait déduire de la connaissance des modules de substitution, envisagés comme répondant à une loi absolue, la chaleur de dissolution des sels insolubles, ou très peu solubles, en supposant que ces sels, s'ils étaient dissous, satisferaient à la même loi. Mais l'état de dissolution de semblables sels, dans les cas mêmes où il peut être constaté, répondrait à des liqueurs extrêmement étendues, pour lesquelles cette loi n'a pas été vérifiée et demeure même douteuse.

En outre, les sels précipités, aussi bien que les oxydes insolubles dont je viens de parler, éprouvent souvent, à partir du premier moment de leur formation, des changements moléculaires successifs, traduits par des phénomènes thermiques plus ou moins considérables. Ces changements et ces dégagements de chaleur répondent à des états nouveaux, plus ou moins hydratés, plus ou moins condensés, auxquels les relations précédentes ne sont pas applicables, non plus que les notions ordinaires des chaleurs de dissolution.

Le fait est surtout frappant pour les précipités, d'abord amorphes, qui cristallisent ensuite; pour les deux iodures jaune et rouge de mercure (1); ainsi que pour les sels d'argent insolubles, tels que l'iodure et le bromure (2).

Ce n'est pas ici le lieu d'insister sur les inductions que j'ai cherché à tirer de semblables changements, relative-

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIX, p. 239. — Le changement de HgI^2 jaune en sel rouge dégage $+3^{Cal},0$.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIX, p. 242.

ment à la tendance d'un précipité à conserver, dans le moment où il prend naissance, le type moléculaire du sel similaire dissous, auquel il succède; sauf à le perdre, ensuite, par l'effet de ses transformations consécutives, traduites par des dégagements de chaleur parfois considérables : en effet, ils s'élèvent à $5^{Cal},8$ avec l'iodure d'argent, depuis son état initial jusqu'à son état cristallisé.

20. Poursuivons cet examen de la loi des modules; sa discussion conduit à des considérations nouvelles.

En effet, il n'est pas exact de dire qu'il n'existe pas de sels acides en dissolution. S'il en était ainsi, l'addition à un sel neutre de l'acide même, déjà entré dans sa constitution, ne devrait donner lieu à aucun phénomène thermique sensible. Le fait se vérifie en effet approximativement pour un grand nombre de sels; mais le contraire est facile à constater pour les sulfates, par exemple [1], ainsi que pour les fluorures alcalins [2] et les dérivés des sels bibasiques, pour les chlorure et bromure de mercure [3], et même pour les formiates, acétates, butyrates, etc., alcalins [4]; tous sels dérivés des acides monobasiques.

Ces divers corps forment des sels acides, isolables à l'état cristallisé, et manifestés même en dissolution par les phénomènes thermiques.

21. Des observations pareilles s'appliquent aux sels doubles. Il est vrai que la plupart des sels doubles observables à l'état cristallisé ne manifestent pas leur formation par des phénomènes thermiques notables, lors du mélange des sels composants dissous; mais il existe cependant de nombreux sels doubles, dont la formation, même à l'état dissous, dégage des quantités de chaleur considérables. Ce

---

(1) *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 317.
(2) GUNTZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. III, p. 21.
(3) Même Recueil, 5e série, t. XXIX, p. 231; et t. XXIII, p. 85-94.
(4) *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 252.

résultat se constate surtout pour les sels métalliques, tels que les sels de mercure, où il est fort général ([1]), et pour les cyanures doubles les plus divers ([2]).

22. Quoi qu'il en soit, et ces réserves faites, les modules de substitution entre les bases, entre les acides, entre les métaux, entre les métalloïdes ou les ions correspondants, sont intéressants à définir par l'expérience et utiles à connaître dans un grand nombre de circonstances. C'est pourquoi on va présenter ces valeurs, telles qu'elles résultent des observations les plus récentes, et en examinant successivement les éléments négatifs et les éléments positifs ou les métaux de diverses valences; on envisagera, d'un côté, les corps séparés de l'eau et, de l'autre, les corps dissous.

§ III. — De la substitution entre les éléments halogènes monovalents en général.

1. Traçons le Tableau de ces substitutions, d'abord pour les éléments monovalents, F, Cl, Br, I, auxquels nous ajoutons le radical composé Cy. Puis nous les comparons avec les éléments bivalents, O, S, Se, Te. Afin de rendre cette comparaison plus nette, il convient d'observer que l'oxygène et le soufre étant bivalents, dans les substitutions 1 atome d'oxygène remplacera 2 atomes de chlore, ou des éléments similaires. Dès lors, pour conserver les rapports équivalents, lesquels sont les véritables unités des substitutions, il est utile de multiplier par 2 les valeurs thermiques relatives aux éléments halogènes; on obtiendra ainsi les valeurs relatives à un double équivalent, c'est-à-dire à la substitution de O à Cl^2; ce qui

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIX, p. 201; sels doubles d'argent, p. 271.

([2]) Même Recueil, 5e série, t. V, p. 461 : sels de mercure et d'argent; — p. 467, ferrocyanures.

permettra, en outre, de comprendre dans un même Tableau les métaux monovalents et bivalents. Quant aux sels formés par l'alumine et le peroxyde de fer, oxydes hexavalents, dérivés des métaux trivalents, on divisera les nombres observés pour une molécule d'oxyde, telle que Al^2O^3, par 3, afin de ramener les résultats à cette unité commune du double équivalent.

2. Commençons donc par les substitutions des éléments halogènes, relatives aux métaux ; puis nous examinerons les substitutions relatives aux métalloïdes, substitutions où les phénomènes chimiques, aussi bien que les valeurs thermiques, sont souvent inverses des phénomènes et des valeurs trouvées pour les métaux. Les nombres compris dans nos Tableaux représentent des Calories.

	Substitution de							
	F^2 à Cl^2 gaz. — Sel		Cl^2 à Br^2 gaz. — Sel		Cl^2 à I^2 gaz. — Sel		Cl^2 à Cy^2. — Sel	
Métaux.	anhydre.	dissous.	anhydre.	dissous.	anhydre.	dissous.	anhydre.	dissous.
K^2	+ 24,8	+ 26,8	+ 12,8	+ 14,2	+ 37,4	+ 38,8	+ 78,2	+ 75,0
Na^2	+ 25,6	+ 27,0	+ 16,2	+ 14,2	+ 44,0	+ 38,8	+ 76,4	+ 75,0
Am^2	+ 22,4	+ 27,4	+ 13,4	+ 14,2	+ 39,6	+ 38,8	+ 75,2	+ 76,0
Li^2	»	+ 27,0	+ 20,0	+ 14,2	+ 51,8	+ 38,8	»	»
Ca	+ 48,4	»	+ 21,2	+ 14,2	+ 49,0	+ 38,8	»	+ 75,2
Sr	+ 41,1	»	+ 19,8	+ 14,2	»	+ 38,8	»	+ 75,0
Ba	+ 31,8	+ 27,4	+ 32,7	+ 14,2	»	+ 38,8	»	+ 75,0
Mg	+ 49,5	»	+ 26,1	+ 14,2	+ 53,8	+ 38,8	»	»
$\frac{1}{3}$ Al	»	»	+ 14,4	+ 14,2	+ 47,2	+ 38,9	»	»
Mn	»	+ 26,9	»	+ 14,2	»	+ 38,8	»	»
Fe	»	+ 27,0	»	+ 14,2	»	+ 38,8	»	»
$\frac{1}{3}$ Fe	»	+ 26,5	»	+ 14,2	»	+ 38,8	»	»
Co	»	+ 27,2	»	+ 14,2	»	+ 38,8	»	»

	Substitution de							
	F^2 à Cl^2 gaz. — Sel		Cl^2 à Br^2 gaz. — Sel		Cl^2 à I^2 gaz. — Sel		Cl^2 à Cy^2. — Sel	
Métaux.	anhydre.	dissous.	anhydre.	dissous.	anhydre.	dissous.	anhydre.	dissous.
Ni.........	»	+ 26,9	»	+ 14,2	»	+ 38,8	»	»
Zn.........	»	+ 27,0	+ 14,0	+ 14,2	+ 34,5	+ 38,8	+ 41,4	»
Cd.........	»	+ 27,1	+ 13,5	+ 12,5	+ 31,2	+ 35,9	+ 56,0	»
Cu^2.........	»	»	»	»	+ 23,4	»	»	»
Cu.........	»	+ 27,1	+ 11,3	+ 14,2	»	»	»	»
Pb.........	+ 23,7	»	+ 10,2	+ 14,2	+ 30,5	»	»	»
Tl^2.........	»	+ 27,2	+ 7,0	»	+ 23,2	»	»	»
Ag^2.........	− 10,2	»	+ 11,2	»	+ 16,0	»	+ 52,0	»
Hg^2.........	»	»	+ 5,6	»	»	»	»	»
Hg.........	»	»	+ 5,4	+ 6,0	+ 17,3 (jaune) et + 14,3 (rouge).	»	+ 41,6	+ 41,8
Pd.........	»	»	+ 7,9	»	+ 11,8	»	+ 38,8	»
H^2.........	+ 33,0	+ 21,8	+ 19,4	+ 14,2	+ 43,2	+ 38,8	+ 31,1	+ 53,6

3. *Substitution entre les éléments halogènes unis aux métalloïdes* (état anhydre, sauf pour les oxacides) :

Noms des éléments communs.	Cl^2 à Br^2 gaz.	Cl^2 à I^2 gaz.
		Cal
Br^2	»	+ 1,2
Cy^2	»	+ 10,9
S^2	+ 8,2	+ 4,0?
$\frac{1}{3}P^2$ (trichlorure)	+ 13,8	+ 30,2
$\frac{1}{5}P^2$ (perchlorure)	+ 25,4	»
$\frac{1}{3}As^2$	+ 10,0	+ 24,9
$\frac{1}{3}Sb^2$	+ 12,6	+ 28,1
$\frac{1}{3}B^2$	+ 26,1	»
$\frac{1}{2}Si$	+ 21,1	+ 47,1
Sn	+ 12,0	»
$\frac{1}{2}Sn$	+ 10,0	»
R^2 ($Cl^2 + O^2$ pour $2ClOH$ dissous)	− 2,3	»
R^2 ($Cl^2 + O^6$ pour $2ClO^3H$ diss.).	+ 11,6	− 85,0
R^2 ($Cl^2 + O^8$ pour $2ClO^4H$ diss.).	»	− 42,4

4. Comparons d'abord les substitutions dans l'*état anhydre,* qui est théoriquement le plus simple, en commençant par les composés métalliques.

En général, le fluor doit déplacer et déplace, en effet, les autres éléments halogènes vis-à-vis de presque tous les métaux et vis-à-vis de presque tous les éléments : ce qui s'explique parce que la chaleur dégagée ainsi, par la substitution de $F^2 = 38^{gr}$, est toujours très considérable.

Entrons dans le détail.

L'état anhydre peut être envisagé sous la forme gazeuse et sous la forme solide.

Sous la *forme gazeuse,* étant donné le déplacement du chlore par le fluor, la chaleur dégagée s'élève pour l'hy-

drogène (H^2), à $+ 33^{Cal},0$; elle monte jusqu'à $+ 97^{Cal},2$ pour le bore ($\frac{1}{3}B^2$) et $+ 59^{Cal},0$ pour le silicium ($\frac{1}{2}Si$).

Sous la *forme solide*, les écarts sont moindres, quoique toujours considérables. Ainsi, avec le magnésium, le déplacement du chlore par le fluor dégage $+ 49^{Cal},5$. Avec le cadmium et le strontium, les valeurs sont voisines de la précédente ($+48^{Cal},4$ et $+41^{Cal},1$). Le baryum et l'antimoine fournissent des nombres moindres, à savoir : $+ 31^{Cal},8$ et $+ 33^{Cal},1$; les métaux alcalins et le plomb, des chiffres voisins de $+ 24^{Cal}$.

L'argent seul manifeste une inversion thermique remarquable, la chaleur de formation du fluorure d'argent anhydre étant inférieure de $10^{Cal},2$ à celle du chlorure. Ajoutons que les faits connus semblent indiquer quelque chose d'analogue pour les sels de mercure, le fluorure de mercure n'ayant d'ailleurs été guère étudié.

5. Dans l'*état dissous*, la substitution du fluor aux éléments halogènes combinés avec les métaux, qui forment des fluorures et des chlorures solubles sans décomposition, donne, au contraire, lieu à des valeurs thermiques beaucoup plus voisines entre elles et sensiblement constantes. En effet, les nombres observés pour la substitution du fluor au chlore, F^2 à Cl^2, oscillent entre $+ 27^{Cal},4$ et $+ 26^{Cal},5$, la moyenne générale étant $+ 27^{Cal}$. On peut donc adopter ce dernier nombre comme représentant la constante, ou module de substitution, du fluor au chlore dans les sels solubles : soit $\frac{1}{2}$ 27 ou $+ 13^{Cal},5$ par équivalent simple. Mais il faudrait se garder d'appliquer ce module soit aux sels insolubles, soit aux corps anhydres.

Observons en outre que, entre les hydracides dissous, c'est-à-dire vis-à-vis de l'hydrogène, H^2, l'écart relatif à la substitution du fluor au chlore est seulement de $+ 21^{Cal},8$ pour F^2; ce qui réduit le module à $+ 10,9$, au lieu de 1,35 : on voit qu'il n'y a pas identité entre le module re-

latif à l'hydrogène et celui des métaux, même dans l'état dissous.

6. En général, le chlore déplace le brome dans tous les *composés anhydres* de cet élément, formés soit avec les métaux, soit avec les métalloïdes, toujours avec dégagement de chaleur. La relation thermique et le déplacement effectif sont renversés pour les ions qui répondent aux oxacides du chlore, du brome et de l'iode, l'acide bromique excepté.

Ajoutons que souvent, d'après l'expérience, le déplacement est partiel dans les cas de composés organiques polybromés; phénomène que nous ne pouvons examiner de plus près, faute de données thermiques.

Sous la *forme gazeuse*, on ne possède de mesures que pour les hydracides, dont l'écart thermique, pour Cl^2 substitué à Br^2 gazeux, s'élève à $+19^{Cal},4$.

Sous la *forme solide*, pour les métaux et les métalloïdes, les écarts varient de $+32^{Cal},7$ (baryum) à $+5,4$ (mercure).

Dans l'*état dissous*, au contraire, on trouve une valeur thermique, ou module, presque constante pour les métaux. En effet, elle varie au maximum entre $12^{Cal},5$ et $14^{Cal},2$. Sa valeur moyenne est égale à $+14^{Cal},2$ et elle se trouve réalisée, avec ce nombre même, dans la plupart des cas, même pour les hydracides dissous. Ce fait montre que la différence de constitution des acides chlorhydrique, bromhydrique, et j'ajouterai iodhydrique, dissous, comparée à celle des chlorures, bromures, iodures solubles, notamment des sels alcalins, est la même. Tandis qu'on ne saurait établir une assimilation pareille entre cette différence pour les chlorures et l'acide chlorhydrique, comparés aux fluorures alcalins et l'acide fluorhydrique, à l'état de dissolution.

Il existe aussi entre certains chlorures, bromures et

iodures métalliques solubles, des écarts notables qu'il convient de signaler : tels sont le cadmium, pour lequel l'écart est seulement de $+12^{Cal},5$, et surtout le mercure, pour lequel l'écart s'abaisse à $+6^{Cal},0$. Cette circonstance indique pour les sels haloïdes de ces métaux une constitution spéciale et distincte, même de celle des hydracides.

7. En général, le chlore déplace l'iode dans tous les composés binaires formés avec les métaux ou les métalloïdes; et il le déplace avec dégagement de chaleur; sauf pour les oxacides de l'iode, où la relation thermique et le déplacement effectif sont renversés.

Sous la *forme gazeuse,* il n'existe de données que pour les hydracides, dont l'écart thermique, pour Cl^2 substitué à I^2 gazeux, s'élève à $+43^{Cal},3$.

Dans l'*état anhydre,* pour les métalloïdes, les composés étant les uns liquides, les autres solides, l'écart thermique varie de $+1^{Cal},2$ (bromure d'iode) et +3,7 (bromure phosphoreux), à +47,1 (silicium).

Pour les métaux, les divergences sont un peu moindres, les valeurs thermiques de substitution s'étendant depuis +53,8 (magnésium) jusqu'à +11,8 (palladium), et +14,3 (mercure).

Dans l'*état dissous*, au contraire, le module de substitution est presque constant et très voisin de $+38^{Cal},8$. J'en excepte le cadmium (+35,9) et probablement le mercure; mais la relation relative au mercure n'a pu être établie, à cause de la faible solubilité de son iodure.

Pour les hydracides dissous, on a la même valeur de substitution que pour la plupart des sels, c'est-à-dire $+38^{Cal},8$; ce qui nous reporte aux remarques faites plus haut, relativement aux rapprochements entre la constitution des hydracides et de leurs sels solubles.

8. Le déplacement de l'iode par le brome avec dégage-

ment de chaleur est également la règle, sauf pour les acides oxygénés. L'écart thermique pour Cl^2 substitué à $+ I^2$ est maximum pour le silicium ($+ 36^{Cal}$).

Si l'on envisage les composés des métaux dans l'*état anhydre*, l'écart thermique varie de + 32,8 (manganèse), + 31,8 (lithium), + 27,8 (sodium), à + 5,2 (argent) et + 3,9 (palladium).

Entre les hydracides *gazeux*, il est égal à $+ 12^{Cal},0$.

Dans l'*état dissous*, au contraire, l'écart thermique entre le brome et l'iode affecte la valeur $+ 24^{Cal},6$; valeur sensiblement constante pour les métaux et les hydracides; les seules divergences sensibles étant relatives au cadmium (+ 23,0) et probablement au mercure, comme entre le chlore et le brome.

9. Soit enfin le déplacement du cyanogène par le chlore, déplacement purement théorique, à cause des réactions secondaires. En fait, le calcul montre qu'il existe pour la substitution de Cy^2 par Cl^2 des différences thermiques variables, à l'*état anhydre*, depuis $+ 31^{Cal},1$ pour les hydracides *gazeux*, jusqu'à + 38,8 pour le mercure, + 56,0 pour le cadmium et + 78,2 pour le potassium; les composés de ces métaux étant envisagés sous la *forme solide*.

A l'*état dissous*, le module de substitution entre le chlore et le cyanogène serait voisin de $+ 75^{Cal}$ pour les cyanures solubles alcalins et terreux, d'après le calcul; tandis qu'il est réduit à + 53,6 pour les hydracides et à + 41,8 pour le cyanure de mercure. On ne peut signaler aucun rapprochement de ce genre pour la plupart des cyanures métalliques, ces composés étant insolubles.

10. On voit par cette discussion que, pour les substitutions des corps halogènes, les uns par les autres, le signe thermique demeure d'ordinaire constant; mais que la chaleur dégagée ne saurait être représentée par des valeurs

uniformes dans les composés *anhydres,* même en se limitant aux sels.

11. Il en est autrement pour les nombres relatifs à l'*état dissous,* nombres donnés dans le Tableau précédent. Les rapprochements spéciaux qui en résultent ayant été signalés à mesure et sous forme spéciale, il paraît utile de les résumer ici, en les généralisant.

En effet, à l'état dissous, on pourrait adopter pour la plupart des sels des valeurs de substitution sensiblement constantes, telles que les suivantes : A étant la chaleur dégagée par la formation du chlorure d'un métal monovalent donné, à l'état dissous, au moyen du chlore gazeux, pris lui-même sous le poids $Cl = 35^{gr},5$,

			Cal
La formation du	fluorure correspondant dégagera...		A + 13,5
»	bromure	» ...	A — 7,2
»	de l'iodure	» ...	A — 19,4
»	cyanure (alcalin)	» ...	A — 37,5

Pour les métaux bivalents, on prendra : 2A + 27,0, etc.

12. Ions. — Je ne crois pas utile de donner ici le Tableau détaillé des chaleurs dégagées par la substitution théorique des ions composés dans les oxysels (ou plutôt de leurs éléments), soit à l'état anhydre, soit à l'état dissous. Il suffira de signaler d'une manière générale les modules de substitution de ces ions, pour lesdits sels, toujours supposés à l'*état dissous;* bien entendu, avec les mêmes réserves et dans les mêmes limites d'exactitude que pour les éléments halogènes.

A étant toujours la chaleur de formation du chlorure soluble d'un métal donné depuis ses éléments, rapportée à un équivalent de chlore ($Cl = 35^{gr},5$), la formation du sel soluble du même métal, formé par son association avec un autre groupe d'éléments (ion) déterminé, sera repré-

sentée sensiblement par le nombre constant

$$A - Q;$$

ce nombre A — Q étant la caractéristique, autrement dit le module de substitution, pour toute la série saline correspondante. Il s'applique toujours à 1 équivalent d'un métal monovalent; c'est-à-dire à son poids atomique, pour les sels neutres des acides monobasiques.

On devra doubler ce nombre, c'est-à-dire prendre 2 A — 2 Q pour les sels neutres des métaux bivalents, ainsi que pour les sels neutres des acides bibasiques; la valeur relative aux sels acides de ces derniers demeurant approximativement A — Q pour les métaux monovalents.

Pour les sels des acides tribasiques, on prendra soit 3 A — 3 Q, soit 2 A — 2 Q, soit enfin A — Q; selon que ces sels seront tri, bi ou monobasiques, le métal étant supposé monovalent et l'on doublera ces nombres pour les métaux bivalents. On déduira ainsi les valeurs suivantes, d'après les données connues :

		Cal
La formation d'un chlorate dissous, par ses éléments, dégagera		A — 17,4
La formation d'un perchlorate dissous		A + 0,02
» bromate (Br liquide) dissous		A — 26,8
» iodate (I solide) id.		A + 19,9
» hypochlorite id.		A + 11,7
» hypobromite (Br liq.) id.		A — 14,4
» sulfate dissous	bibasique	2(A + 67,6)
	monobasique	A + 171,7
» hyposulfate dissous		2(A + 99,0)
» persulfate id.		2(A + 116,8)
» sulfite id.		2(A + 36,1)
» hyposulfite id.		2(A + 32,4)
» sélénite id.		2(A + 20,6)
» séléniate id.		2(A + 33,4)
» azotate id.		A + 9,3
» azotite id.		A + 12,3
» phosphate dissous	monobasique	A + 268,3
	bibasique	2(A + 113,4)
	tribasique	3(A + 60,1)
» pyrophosphate dissous		2(A + 203,0)
» phosphite dissous	monobasique	A + 181,5
	bibasique	2(A + 75,5)
» hypophosphite dissous		A + 105,0
» arséniate dissous	monobasique	A + 177,9
	bibasique	2(A + 68,7)
	tribasique	3(A + 30,9)
» formiate dissous		A + 61,9
» acétate id.		A + 77,8
» carbonate dissous	monobasique	A + 126,8
	bibasique	2(A + 41,4)
» oxalate dissous	monobasique	A + 156,1
	bibasique	2(A + 58,8)
» sulfocyanure dissous		A — 57,5

. . . .

13. On voit quelle est l'étendue des relations thermiques entre la formation des composés salins solubles, et quels en sont le sens véritable et l'intérêt dans les applications.

Je rappellerai encore que ces relations sont surtout applicables aux acides forts et aux bases fortes; tandis qu'elles ne fournissent qu'une approximation plus éloignée pour les sels des acides faibles et pour les sels des bases faibles, peroxydes métalliques et même oxydes de zinc, de cuivre, etc.; tous sels dissociables par l'eau, en proportion variable avec la dose du menstrue. Elles ne sont pas applicables aux sels de mercure et elles ne fournissent que des résultats divergents pour les cyanures (p. 446). A la vérité, on trouve pour les cyanures alcalins la valeur à peu près constante $A^{Cal} - 37,5$; mais le cyanure de mercure fournit $2A - 57,8$, le cyanoferrure de potassium : $6(A - 63,4)$, le cyanoferride : $12(A - 63,5)$.

Nous retrouverons bientôt des relations similaires dans l'étude des déplacements réciproques des métaux. Mais auparavant, il convient de poursuivre l'étude des substitutions réciproques, théoriques ou réelles, entre les métalloïdes.

§ IV. — ÉLÉMENTS HALOGÈNES ET OXYGÈNE.

1. Soient maintenant les substitutions entre les éléments halogènes monovalents et l'oxygène bivalent; substitutions qui ont lieu réellement avec les oxydes et un grand nombre d'autres corps, sous l'influence de la chaleur notamment.

Les nombres thermiques mesurés jusqu'à ce jour permettent le calcul des deux Tableaux suivants :

2. *Substitution entre l'oxygène et les éléments halogènes vis-à-vis des métaux.*

	Cl^2 à O. — Sel		Br^2 gaz. à O. — Sel		I^2 gaz. à O. — Sel	
Métaux.	anhydre.	dissous.	anhydre.	dissous.	anhydre.	dissous.
K^2.....	+113,2	+37,2	+100,4	+23,0	+75,8	− 1,6
Na^2....	+ 94,9	+37,3	+ 78,7	+23,1	+50,9	− 1,6
Am^2....	»	+34,6	»	+20,4	»	− 4,2
Li^2.....	+ 46,6	+37,4	+ 26,6	+23,2	− 5,2	− 1,4
Ca.....	+ 38,4	+37,8	+ 17,2	+23,6	−10,6	− 1,0
Sr.....	+ 53,5	+37,4	+ 33,7	+23,2	»	− 1,4
Ba.....	+ 63,7	+36,5	+ 31,0	+23,5	»	− 1,5
Mg....	+ 7,8(¹)	+38,3(²)	− 18,3	+22,8	−44,0	− 1,4(³)
$\frac{1}{2}$ Al....	− 23,1(²)	+27,7	− 37,5	+14,6	−70,1	−11,2
Mn.....	+ 17,5	+33,5	»	+19,3	»	− 5,3
Fe.....	+ 13,3	+31,2	»	+17,0	»	− 7,6
$\frac{1}{2}$ Fe....	− 0,3	+20,8	»	+ 6,3	»	−18,0
Ni.....	+ 13,2	+32,4	»	+18,2	»	− 6,4
Co.....	+ 12,6	+30,9	»	+16,7	»	− 7,9
Zn.....	+ 12,6(¹)	+29,5(²)	− 1,4	+15,3	−21,9	− 9,3
Cd.....	+ 26,4	+30,1	+ 12,9	+13,5	− 4,8	− 4,8
Pb.....	+ 23,1	+17,1	+ 12,9	+ 2,9	− 7,4	»
Tl^2.....	+ 54,4	+37,1	+ 47,4	»	+31,2	»
Cu^2....	+ 27,0	»	»	»	+ 3,6	»
Cu.....	+ 11,7	+22,8	+ 0,4	+ 8,6	»	»
Sn.....	+ 11,6	+10,1	− 0,9	»	»	»
$\frac{1}{2}$ Sn....	− 5,7	+ 8,5	− 14,2	»	»	»
Hg.....	+ 31,8	+29,0	+ 26,4	+23,0	+14,5 (Jaune). ou +17,5 (Rouge).	»
Ag^2....	+ 22,0	»	+ 10,8	»	+ 6,0	»
Pd.....	+ 19,7	»	+ 11,8	»	+ 7,9	»
$\frac{1}{3}$ Sb^2...	+ 5,5	»	− 7,1	»	−22,6	»
H^2.....	− 14,1	+ 9,8	− 33,5	− 4,4	−57,7	−29,0

(¹) Oxyde anhydre.

(²) Oxyde hydraté. Il en est de même des oxydes suivants.

(³) A partir de la magnésie, les oxydes sont insolubles, c'est-à-dire que la substitution de l'oxygène à l'iode, dans l'état dissous des iodures, est accrue par la transformation d'un système liquide en un composé solide.

3. *Substitution entre l'oxygène et les éléments halogènes vis-à-vis des métalloïdes.*

	O substitué à Cl^2.		O à Br^2 gaz.		O à I^2 gaz.	
$\frac{1}{3}P^2$...........	+32,5	(acide diss.)				
$\frac{1}{5}P^2$...........	+29,4	anhydre	+42,0	anhydre	+55,1	anhydre
	+37,2	(ac. diss.)	+50,8	(ac. diss.)	+63,3	(ac. diss.)
$SOCl^2$ en SO^2.	+21,9	tout gaz	»		»	
SO^2Cl^2 en SO^3.	+10,1	tout gaz	»		»	
PCl^5 en PCl^3O.	+34,7		+49,4		»	
$\frac{1}{3}As^2$..........	+ 4,6		+11,6		+28,9	
$\frac{1}{3}B^2$...........	+28,6	anhydre	+53,7	anhydre	»	
	+34,2	(ac. diss.)	+60,3	(ac. diss.)	»	
$\frac{1}{2}Si$...........	+25,7		+46,7		+72,8	
$\frac{1}{2}C$............	+12,9	tout gaz	»		»	
CO............	+50,2		»		»	
$\frac{1}{2}C^2$...........	+ 5,03	(ac. diss.)	»		»	

4. Examinons ces Tableaux.

Soient les substitutions pour les *corps anhydres*.

Dans la série des métaux proprement dits, il y a toujours dégagement de chaleur lorsque le chlore déplace l'oxygène ; à l'exception de l'hydrogène (si tant est que ce corps puisse être assimilé à un métal), de l'étain dans son bioxyde, de l'aluminium, et du fer dans son peroxyde : c'est-à-dire à l'exception des chlorures assimilables aux composés des métalloïdes par leur facile décomposition par l'eau.

Ce renversement dans les valeurs thermiques est corrélatif de l'inversion des réactions effectives, car ces derniers chlorures sont directement décomposables par l'oxygène, à la température rouge.

5. Entrons dans le détail.

La chaleur dégagée par la substitution du chlore à l'oxygène, dans les oxydes métalliques, est maxima pour le potassium, les métaux alcalins (thallium compris) et alca-

lino-terreux. Mais les valeurs en sont fort inégales, même pour les troix métaux alcalins proprement dits, ou pour les trois métaux alcalino-terreux, comparés entre eux.

Le mercure vient après, puis le cadmium.

L'argent, le plomb, le cuivre (protoxyde) et le palladium forment un groupe, où la chaleur de substitution est comprise entre 20 et 27 : or ce groupe répond dans une certaine mesure à la classification naturelle des métaux.

Le fer, le nickel, le cobalt, le zinc, le cuivre (bioxyde), l'étain (protoxyde) forment un autre groupe, où la chaleur de substitution est comprise entre 11 et 13. Le magnésium même (+7,8) se rapproche de ce dernier groupe, lequel est également conforme aux analogies générales de la classification des métaux.

Remarquons enfin que l'action du chlore sur les oxydes ne donne lieu à une simple substitution, que lorsqu'elle s'exerce à une haute température. A froid, elle est compliquée souvent par un phénomène intermédiaire, la formation de l'acide hypochloreux; composé endothermique, dont la chaleur de formation est fournie aux dépens de l'énergie résultant du remplacement de l'oxygène par le chlore.

6. Envisageons maintenant la substitution entre le chlore et l'oxygène parmi les composés des métalloïdes; composés auxquels les chlorures stannique et aluminique sont assimilables : il s'agit toujours de l'état anhydre.

Ici la relation thermique est renversée. C'est, en effet, l'oxygène qui déplace le chlore avec dégagement de chaleur, et ce déplacement peut être accompli réellement et directement vers la température rouge : c'est là une conséquence des principes de la Thermochimie. Les mêmes chlorures sont également décomposables par l'eau, circonstance qui sera examinée tout à l'heure plus en détail.

Les chiffres qui expriment la chaleur dégagée par la

substitution de l'oxygène au chlore, varient d'ailleurs. Les plus fortes valeurs, comprises entre 26 et 32, ont été observées avec le phosphore, le bore et le silicium; l'aluminium (23) s'en rapproche, tandis que l'arsenic répond au minimum. Il est clair que, dans les cas de cet ordre, les oxydes du chlore ne sauraient se former : mais on peut obtenir des oxychlorures avec les éléments polyvalents.

En résumé, pour les chlorures et les oxydes anhydres, il existe des relations thermiques générales, corrélatives des réactions chimiques effectives; mais il n'est pas possible d'établir une Table régulière des modules de substitution.

7. Venons aux *corps dissous*, condition dans laquelle nous ne saurions guère comparer que les composés des métaux proprement dits, ceux des métalloïdes étant d'ordinaire détruits par la réaction de l'eau.

Ici la substitution du chlore à l'oxygène donne une valeur sensiblement constante (soit $+37^{Cal},2$) pour les métaux alcalins (thallium compris) et alcalino-terreux. Pour ces métaux, si B représente la chaleur d'oxydation par un atome d'oxygène (bivalent), on aura sensiblement une chaleur de chloruration égale à

$$B + 37,2.$$

Le phénomène réel est d'ailleurs plus compliqué, l'excès d'énergie, qui répond à la substitution du chlore à l'oxygène pour l'état dissous, étant en partie consommé dans la formation des oxacides du chlore; formation qui, dans ces conditions, se trouve produite ou activée par l'énergie complémentaire due à leur combinaison avec un excès de base (ancienne affinité prédisposante).

8. Avec les autres oxydes métalliques, même pour les sels dissous, on ne saurait obtenir de résultats comparables aux précédents, ces oxydes étant insolubles, et exis-

tant les uns sous la forme hydratée, les autres sous la forme anhydre : ce qui constitue des conditions mixtes, dans lesquelles il conviendrait de tenir compte à la fois d'une chaleur de dissolution hypothétique et d'un état d'hydratation dissemblable.

Cette distinction est surtout essentielle pour les oxydes qui ne retiennent pas d'eau combinée, tels que ceux d'argent et de mercure.

Enfin on devrait, surtout pour les peroxydes, tels que ceux de fer et de chrome, faire entrer en ligne leurs états isomériques ou polymériques différents.

Aussi, en fait, observe-t-on pour ces divers oxydes des valeurs de substitution fort inégales. Pour la magnésie (précipitée), le nombre $+38^{Cal},3$ est presque le même qu'avec les alcalis. Mais ce nombre tombe à $+33^{Cal},5$ avec le manganèse, et il demeure voisin de +30 pour le fer (protoxyde), le nickel, le cobalt, le zinc, le cadmium, métaux qui fournissent en effet des sels comparables entre eux.

Le nombre du mercure en est encore voisin (+29), ainsi que celui de l'aluminium (+27,7). Mais le cuivre et le plomb tombent à +22,8 et +17,1; ainsi que le fer (peroxyde : $+20^{Cal},8$).

En tous cas, la chaleur de substitution du chlore à l'oxygène, pour les métaux dans leurs sels dissous, est toujours positive. L'intervention de l'énergie correspondante donne lieu, en général, à des réactions simultanées, telles que la formation des oxacides du chlore et, dans certains cas, la suroxydation du métal.

La valeur la plus faible s'observe avec l'hydrogène $+9^{Cal},8$. Cet élément forme ainsi transition, donnant un chiffre négatif à l'état anhydre et un chiffre positif à l'état dissous. Il en est de même pour l'aluminium et l'étain (bioxyde). J'ai dit ailleurs comment ces valeurs de signe

contraire régissent les déplacements réciproques et les équilibres chimiques entre le chlore et l'oxygène (*Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 480).

On peut tirer encore de ces données les conditions dans lesquelles un chlorure sera susceptible d'être décomposé par l'eau; ou, réciproquement, un oxyde décomposable par l'acide chlorhydrique. Mais cette question ayant été traitée dans mon *Essai de Mécanique chimique* (t. II, p. 569 et suivantes), je ne crois pas utile de l'examiner ici.

9. Passons maintenant en revue les déplacements réciproques entre l'oxygène et le brome dans les bromures. Ils donnent lieu à des considérations semblables ; à cela près que les valeurs thermiques sont moindres que pour les chlorures, dans le rapport des différences de chaleur de formation, signalées plus haut, entre les chlorures et les bromures.

État anhydre. — Pour les métaux proprement dits, le brome déplace en général, avec dégagement de chaleur, l'oxygène à l'état anhydre; sauf avec le magnésium, l'aluminium, l'étain, l'antimoine, l'hydrogène.

Vis-à-vis de ces derniers éléments, c'est au contraire l'oxygène qui déplace le brome, et il en est de même pour les métalloïdes : ce renversement des réactions, prévu par la théorie, est confirmé par l'expérience.

10. *État dissous.* — Dans l'état dissous, condition applicable seulement aux bromures métalliques, il y a toujours déplacement de l'oxygène par le brome, sauf pour l'acide bromhydrique; lequel donne lieu, en effet, à certains équilibres, à cause de la formation d'un perbromure d'hydrogène et de l'intervention de l'énergie supplémentaire qui en résulte (*Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. XIX, p. 524).

11. L'iode opposé à l'oxygène contraste avec le chlore

et le brome; la chaleur de formation des iodures étant, dans la plupart des cas, inférieure à celle des oxydes, tant à l'état anhydre qu'à l'état dissous.

Aussi les *iodures anhydres* sont-ils décomposables pour la plupart, à chaud, par l'oxygène libre, qui en déplace l'iode : ce déplacement donne lieu à des expériences de cours très nettes et très brillantes [1].

Cependant, l'argent et quelques autres métaux font exception en fait et cette exception est conforme à la théorie.

Avec le mercure, les phénomènes se compliquent, en raison de la dissociation propre et indépendante de l'iodure, à la température de l'expérience.

12. A l'*état dissous*, les iodures métalliques sont, en général, décomposés sous l'influence de l'air [2]; parfois avec le concours de l'acide carbonique, qui apporte une énergie auxiliaire.

§ V. — Substitution entre éléments bivalents. — Oxygène, soufre, etc.

1. Il s'agit maintenant d'examiner les substitutions entre les éléments bivalents, tels que l'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure, unis à d'autres éléments. Commençons par les combinaisons métalliques de ces éléments :

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XV, p. 191.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XIX, p. 525.

	Substitution vis-à-vis des métaux.				
	O à S (octaédrique).		O à Se (métallique).		O à Te (cristallisé).
Métaux.	État solide.	État dissous.	État solide.	État dissous.	État solide.
K^2......	— 5,3 (?)	+51,7	+18,6	+77,3	»
K + H ..	+40,1	+51,8	»	+77,6	»
Na^2.....	+11,6	+51,6	+40,9	+77,3	»
Na + H..	+46,4	+51,8	»	+77,2	»
Li^2......	»	+51,8	+58,2	+73,5	»
$Az^2 + H^8$..	»	+50,3	»	»	»
$Az + H^4$.	»	+53,3	»	+77,2	»
Ca......	+40,7	+52,5	+63,5 (?)	»	»
Sr......	+31,9	+51,7	+63,6	»	»
Ba......	+30,9	+51,7	+63,5	»	»
Mg......	+64,0	»	»	»	»
Mn......	+49,5 (¹)	»	+72,7	»	»
Fe......	+44,9	»	+53,7	»	»
Co......	+42,2	»	+50,2	»	»
Ni.......	+42,0	»	+46,8	»	»
Zn......	+40,5	»	+53,2	»	+53,8
Cd......	+31,9	»	+42,6	»	+49,7
Cu^2.....	+23,5 (?)	»	+35,0	»	+35,4
Cu......	+30,1	»	+22,4 (?)	»	»
Pb......	+30,5	»	+35,5	»	+44,6
Tl^2......	+21,1	»	+34,5	»	+32,2
Hg......	+10,9	»	+15,2	»	»
Ag^2.....	+ 4,0	»	+ 5,0	»	»
H^2......	+53,3(gaz)	+59,5	+83,2	+84,8	+93(gaz)

(¹) A partir de ce composé, il s'agit des sulfures et des oxydes précipités; les oxydes et les sulfures cristallisés n'ayant pas été étudiés au point de vue thermique.

D'après ce Tableau, la substitution de l'oxygène au soufre dégage toujours de la chaleur, à une exception près, qui porterait sur l'oxyde de potassium anhydre, oxyde mal connu.

2. Dans l'*état anhydre*, la chaleur dégagée serait maxima pour le magnésium ($+64^{Cal},0$), lequel se rapproche, sous ce rapport, de l'hydrogène, du bore, du silicium, du carbone (*voir* plus loin), et probablement aussi de l'aluminium.

Cette quantité de chaleur est voisine de 40 à 45 pour le groupe calcium-fer-nickel-cobalt-zinc-antimoine, métaux dont les sulfures se rapprochent, sous ce rapport, des sulfhydrates alcalins; en d'autres termes, la substitution de l'oxygène au soufre vis-à-vis de ces métaux bivalents équivaut à la même substitution opérée simultanément, vis-à-vis d'un équivalent de potassium et d'un équivalent d'hydrogène, assemblés dans un composé unique.

Le baryum, le strontium, le cadmium, le cuivre, le plomb donnent des chiffres voisins de 30^{Cal}.

Le mercure, les métaux alcalins fournissent les plus petites valeurs de substitution; le phénomène changerait même de signe pour le potassium.

3. Dans les conditions des expériences réelles, c'est-à-dire dans la réaction directe de l'oxygène sur les sulfures anhydres, ces résultats numériques sont, pour la plupart des cas, accrus par l'oxydation propre du soufre, accomplie simultanément lors de son élimination, et qui ajoute une énergie étrangère au phénomène: soit $+34^{Cal},6$ par atome d'oxygène combiné, formant de l'acide sulfureux. Deux atomes d'oxygène seraient ainsi susceptibles de déterminer la réduction du sulfure de plomb à l'état métallique :

$$PbS + O^2 = Pb + SO^2, \quad \text{dégage : } +48^{Cal},9.$$

Les phénomènes de réduction observés dans le grillage

des sulfures métalliques s'expliquent par là ; mais ils ne sont pas dus à une substitution.

4. Parmi les composés des métalloïdes, les données nécessaires pour le calcul thermique des substitutions entre l'oxygène d'une part, et, d'autre part, le soufre, le sélénium, le tellure, sont bien moins nombreuses.

D'après les nombres connus, la substitution de l'oxygène au soufre dégage, pour 1 atome substitué :

			Cal
Dans le sulfure	d'antimoine..........	Sb^2S^3	+43,9
»	de bore.............	B^2S^3	+78,2
»	de silicium..........	SiS^2	+56,5
»	de carbone (gazeux).	CS^2	+59,8

Ces substitutions peuvent être réalisées directement, étant d'ailleurs accompagnées par l'oxydation du soufre.

La substitution de l'oxygène au soufre dans le sulfure d'azote, AzS, serait aussi accompagnée par un dégagement de $+10^{Cal},3$. Mais, dans ce cas, il s'agit d'un phénomène purement théorique, les deux composés étant endothermiques, et le sulfure d'azote explosif.

5. La substitution de l'**oxygène** et celle du **soufre** au **sélénium**, dans l'état anhydre, vis-à-vis des métaux, sont toujours accompagnées par un dégagement de chaleur, dont les valeurs varient dans la série des métaux. C'est pour le mercure et l'argent qu'elles sont les plus petites possibles, ainsi que les écarts entre les sulfures et les séléniures.

6. La substitution du **soufre** au **sélénium**, pour former des oxacides, dégagerait

	Cal		
Avec SeO^2 anhydre..	+16,8	Dissous.............	+26,1
» SeO^4H^2.......	»	Dissous.............	+67,4

7. **Tellure et sélénium.** — Les tellurures métalliques

étudiés ont presque tous des chaleurs de formation moindres que les séléniures.

Le tellure, au contraire, dégage plus de chaleur que le sélénium, en formant un perchlorure, RCl^4, et le sélénium plus que le soufre, en formant un chlorure, R^2S^2.

8. Venons à *l'état dissous* pour les substitutions des éléments bivalents. Ici nous retrouvons des modules de substitution à peu près constants.

Soit B la chaleur de formation d'un oxyde dissous :

$$M + O + nH^2O,$$

celle d'un sulfure dissous

$$M + S + nH^2O$$

sera représentée en général par

$$B^{Cal} - 51{,}7$$

et celle d'un séléniure dissous

$$M + Se + nH^2O$$

par

$$B^{Cal} - 77{,}3;$$

ce qui fait un écart de $-25^{Cal},8$ entre les séléniures et les sulfures.

En outre, ces nombres sont applicables aux sulfhydrates et aux sélénhydrates. Il résulte de ce dernier fait que les sulfures et séléniures normaux, tels que K^2S, K^2Se, n'existent pas dans les solutions étendues, s'y trouvant décomposés en sulfhydrates et hydrates (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 508).

Tels sont les résultats obtenus avec les composés binaires des éléments bivalents.

§ VI. — ÉLÉMENTS TRIVALENTS ET QUADRIVALENTS.

1. La substitution entre éléments trivalents ne peut être comparée par le calcul que pour un petit nombre de corps, et seulement dans l'état anhydre.

Les *hydrures* de ces éléments sont gazeux et les nombres observés montrent que la substitution de l'arsenic à l'antimoine dégagerait : $+42^{Cal},6$;

Celle du phosphore à l'arsenic : $+49^{Cal},1$;

Celle de l'azote au phosphore : $+7^{Cal},3$.

Mais il s'agit de relations purement numériques et non de réactions réalisables.

2. Au contraire, on conçoit et on réalise même la réaction de quelques-uns des éléments trivalents sur les *chlorures* de la même famille. Les relations numériques sont les suivantes : la formation du chlorure d'antimoine (solide) dégage $+20^{Cal},1$ de plus que celle du chlorure arsénieux (liquide). Cette dernière, au contraire, dégage $-5^{Cal},3$ de moins que le chlorure phosphoreux, lequel surpasse de son côté le chlorure d'azote, composé endothermique.

Le perchlorure d'antimoine (liquide) est un peu surpassé par le perchlorure de phosphore (solide).

3. Vis-à-vis de l'*oxygène*, le *phosphore* surpasse tous les autres éléments trivalents. En effet, le phosphore dégage en tout :

$+145^{Cal},4$ de plus que l'azote, pour le premier degré d'oxydation, R^2O (acides dissous);

$+259,0$ de plus que l'azote, pour les trioxydes, R^2O^3 (acides dissous);
$+101,7$ de plus que l'arsenic pour les trioxydes, R^2O^3 (acides dissous);

$+377,9$ de plus que l'azote, pour les pentoxydes, R^2O^5 (acides dissous);
$+181,5$ de plus que l'arsenic pour les pentoxydes, R^2O^5 (acides dissous).

Mais on compare ainsi des composés de constitution très différente.

Parmi les oxydes trivalents, la formation de l'oxyde d'antimoine anhydre surpasse de $+9^{Cal},8$ celle de l'acide arsénieux; lequel surpasse lui-même de $+17^{Cal},2$ celle de l'oxyde de bismuth.

4. Parmi les **éléments tétravalents**, le chlorure de silicium et le chlorure stannique répondent à peu près au même dégagement de chaleur, lequel est presque double du nombre relatif au perchlorure de carbone.

Quant aux oxydes de ces éléments, on ne saurait comparer les oxydes stanneux et stannique, corps solides, à l'oxyde de carbone et à l'acide carbonique, corps gazeux; pas plus que le carbone, dans son état actuel polymérisé, aux autres éléments de ce groupe.

Signalons seulement la grande chaleur de formation de l'acide silicique, laquelle surpasse presque les autres, dans une proportion qui semble supérieure à toute compensation, attribuable à des changements d'ordre physique. L'acide borique seul lui est comparable, lorsqu'on en rapporte la formation au même poids d'oxygène, pour un atome; ce qui ferait O : $+91^{Cal}$, avec l'acide borique, et $+89,8$, avec l'acide silicique.

Mais il n'y a pas lieu de s'étendre davantage sur des composés aussi peu comparables les uns aux autres.

§ VII. — Substitution entre métaux.

La substitution des métaux les uns aux autres peut être, en général, effectuée directement, surtout entre sels de protoxydes. Elle a lieu sous l'influence de l'échauffement, pour les corps anhydres, et elle se réalise à froid et immédiatement, dans les dissolutions : circonstance où la substitution est accompagnée par le développement d'un courant électrique.

Quant aux peroxydes et à leurs sels, ils tendent d'ordinaire à être ramenés à l'état de protoxyde, ou de protosels, par l'action d'un métal antagoniste; et l'action normale s'exerce ensuite sur ces protosels. Mais diverses réactions intermédiaires et secondaires peuvent alors survenir, réactions qu'il n'y a pas lieu d'examiner ici.

La chaleur mise en jeu d'après le calcul, dans cet ordre de substitutions, offre ordinairement le même signe pour l'état anhydre et pour l'état dissous, mais avec des valeurs numériques fort différentes dans les deux cas et assujetties à des relations inégales.

A l'*état anhydre*, on peut dire d'une manière générale que la substitution des métaux alcalins aux métaux proprement dits dégage de la chaleur. Cependant, dans chaque groupe particulier, il n'existe pas de relation générale entre les valeurs observables, ni même entre les signes des substitutions.

Ces valeurs sont si nombreuses et relatives à des conditions si variées qu'il nous a paru nécessaire de partager les données qui résultent des mesures thermiques en quatre groupes, pour plus de clarté, savoir :

1° Substitution entre les métaux alcalins;

2° Substitution entre le potassium et l'hydrogène;

3° Substitution entre le potassium et les métaux proprement dits, monovalents et bivalents;

4° Substitution entre le potassium et les éléments trivalents et quadrivalents.

Ces distinctions sont nécessaires, à cause de la diversité des états qui répondent à ces quatre groupes:

Dans le premier, en effet, on peut rapporter les résultats aux oxydes dissous;

Dans le deuxième, il s'agit d'une substitution où intervient un élément gazeux;

Dans le troisième, on oppose un oxyde soluble, la potasse, à des oxydes insolubles;

Enfin, dans le quatrième groupe, on fait intervenir des éléments polyvalents, d'un caractère fort différent des précédents.

Premier groupe : Substitution entre les métaux alcalins.

1. Soient d'abord les substitutions entre métaux alcalins :

Par exemple, la substitution du potassium, K^2, aux métaux suivants :

		Fluorures.	Chlorures.	Bromures.	Iodures.	Cyanures.	Oxydes.	Sulfures.	Séléniures.
Na^2	État anhydre.	+ 14,8	+ 15,6	+ 19,0	+ 22,1	+ 14,2	− 2,7	+ 14,2	+ 19,6
	État dissous.	+ 8,8	+ 9,2	+ 9,2	+ 9,2	+ 9,4	+ 9,3	+ 9,2	+ 9,3
Am^2	État anhydre.	+ 60,2	+ 57,8	+ 58,4	+ 60,2	+ 54,8	»	»	»
(Az^2+H^8)	État dissous.	+ 56,0	+ 56,8	+ 56,8	+ 56,8	+ 57,8	+ 54,0	+ 55,8	»
Li^2	État anhydre.	»	+ 23,6	+ 30,8	+ 38,0	»	− 43,0	»	− 3,4
	État dissous.	− 2,6	− 2,2	− 2,2	− 2,2	»	− 2,0	− 1,9	− 5,8
Ca	État anhydre.	+ 17,8	+ 41,5	+ 49,9	+ 53,1	»	− 33,3	+ 12,7	+ 11,6
	État dissous.	»	+ 15,0	+ 15,0	+ 15,0	+ 15,2	+ 15,6	+ 16,4	»
Sr	État anhydre.	+ 10,4	+ 26,7	+ 33,1	»	»	− 33,0	+ 4,2	+ 12,0
	État dissous.	»	+ 6,4	+ 6,6	+ 6,6	+ 6,6	+ 6,8	+ 6,8	»
Ba	État anhydre.	+140,7 − X	+147,7 − X	+152,2 − X	»	144,4 − X	98,2 − X	134,4 − X	143,1 − X
	État dissous.	+137 − X	+137,8 − X	+136,6 − X	137,0 − X	130,8 − X	137,1 − X	137,1 − X	»
Mg	État anhydre.	+ 25,5	+ 60,2	+ 69,9	+ 76,4	»	− 45,2	+ 24,1	»
	État dissous.	»	+ 15,3	+ 16,2	+ 16,6	»	+ 16,4 (hydrate précip.)	»	»

2. Voici quelles conséquences résultent de ces nombres pour l'*état anhydre :*

1° La substitution du potassium aux autres métaux alcalins et alcalino-terreux dégage toujours de la chaleur, quand elle a lieu vis-à-vis des éléments halogènes.

Vis-à-vis de l'oxygène, c'est le contraire; car, dans tous les cas mesurés, la réaction serait endothermique, le maximum existant pour le magnésium. En fait, la réaction chimique serait donc probablement renversée (en admettant que les valeurs actuelles conservent la même relation à température élevée).

Vis-à-vis du soufre et du sélénium, la substitution du potassium aux autres métaux est exothermique, sauf pour le lithium.

Précisons davantage. Les nombres qui répondent à la substitution du potassium au sodium, vis-à-vis des éléments négatifs, ont des valeurs voisines (sauf vis-à-vis de l'oxygène). Il en est de même pour la substitution du potassium aux éléments de l'ammonium.

Notons encore que, entre le potassium et le sodium, respectivement combinés aux éléments halogènes, les différences, en général, sont les plus faibles; ces mêmes différences ayant des valeurs bien plus fortes entre le potassium et les métaux alcalino-terreux, surtout pour le magnésium. Le déplacement des éléments de l'ammonium (sauf vis-à-vis du fluor) donne même lieu à un moindre dégagement de chaleur que celui du magnésium.

2° Le sodium, opposé aux autres métaux alcalins (sauf le potassium), donne lieu aux mêmes remarques générales; avec des valeurs de substitution thermiques moindres de 15^{Cal} à 20^{Cal} (sauf pour l'oxygène). La substitution du sodium serait endothermique, comme celle du potassium, vis-à-vis de l'oxygène, si on la calcule pour le lithium et les métaux alcalino-terreux. Tout ceci montre la spécialité d'affinité des métaux dans leurs composés anhydres.

Vis-à-vis du soufre et du sélénium, il y aurait chaleur absorbée pour la substitution du sodium au lithium, au strontium, et même au calcium. Au contraire, il y aurait chaleur dégagée avec le magnésium.

3° Le **lithium** l'emporte, dans les diverses substitutions, sur le calcium et sur le strontium, sauf en ce qui touche l'union de l'oxygène avec le magnésium, qui fournit d'ailleurs des nombres presque identiques.

4° Pour le **baryum**, les calculs ne peuvent être faits, faute de données absolues; la chaleur d'oxydation de ce métal étant inconnue.

5° Le **strontium** se substituerait au calcium et au magnésium avec dégagement de chaleur, dans les composés halogènes. Vis-à-vis de l'oxygène et du sélénium, le phénomène thermique serait insignifiant. Vis-à-vis du soufre, il serait renversé.

6° Enfin le **calcium**, substitué au magnésium dans les divers composés binaires, donnerait toujours lieu à un dégagement de chaleur; sauf une inversion vis-à-vis de l'oxygène.

3. Examinons maintenant l'*état dissous*. Nous retrouvons ici des modules à peu près constants de substitution; du moins toutes les fois que les composés ne sont pas décomposés immédiatement par l'eau, comme il arrive en fait pour le sulfure de magnésium.

Q étant la chaleur dégagée par l'union du potassium, K^2, avec un élément positif, formant un sel dissous, on aura sensiblement :

		Cal
Avec le sodium.....	Q —	9,2
» l'ammonium...	Q —	56,8 (de 54 à 57,8)
» le lithium.....	Q +	2,2 (sauf pour Se)
» le calcium.....	Q —	15,2
» le strontium...	Q —	6,6
» le baryum.....	Q —	137,0 (sauf pour Cy)
» le magnésium..	Q —	16,0

4. Ces modules de substitution s'appliquent approximativement aux oxysels solubles de ces différents métaux : sulfates, azotates, acétates, formiates, etc. Ils s'appliquent même à l'hydrate de magnésie précipité.

Deuxième groupe : Substitution du potassium à l'hydrogène.

1. La substitution de K^2 à H^2 doit être signalée ici, à cause de l'assimilation entre l'hydrogène et les métaux, c'est-à dire des acides avec les sels. Seulement les chiffres qui l'expriment ne sont pas comparables aux précédents, par cette double raison qu'un métal solide, tel que le potassium, se substitue à un élément gazeux, et que les composés hydrogénés anhydres sont gazeux, tandis que les composés potassiques sont solides. Sous ces réserves, voici les chiffres observés :

	F^2.	Cl^2.	Br^2.	I^2.
	Cal			
État anhydre.....	+159,2	+167,4	+164,0	+166,8
État dissous......	+128,4	+123,6	+123,6	+123,6
	Cy^2.	O.	S.	Se.
Etat anhydre.....	+120,4	+ 36,1	+ 98,7	+104,7
État dissous......	+102,4	+ 96,2	+104,0	+103,7

2. A l'*état anhydre*, les nombres relatifs aux quatre hydracides proprement dits sont voisins; tandis que l'acide cyanhydrique demeure fort inférieur, et les éléments bivalents fournissent des valeurs inégales.

3. A l'*état dissous*, le chlore, le brome et l'iode répondent au module Q — 123,6; le fluor offre une valeur approchée (Q — 128,4); tandis que l'oxygène, le soufre, le sélénium et le cyanogène fournissent des valeurs voisines de 100. Nous observons donc ici une discordance considérable entre les composés de ce groupe d'éléments et celui des sels proprement dits, dérivés des éléments

halogènes; discordance qui ne se présentait point dans l'étude thermique des composés des métaux alcalins.

Disons enfin, pour compléter la signification de ces rapprochements, que le module

$$Q^{Cal} - 123,6$$

s'applique en général aux acides dissous, c'est-à-dire à la substitution de K^2 à H^2 dans leurs sels de potasse dissous.

Troisième groupe : Substitution du potassium aux métaux proprement dits.

1. Venons aux métaux proprement dits, qui se distinguent par l'insolubilité de leurs oxydes, opposée à la solubilité des oxydes alcalins, le magnésium formant transition.

Métalloïdes monovalents. — Soient d'abord les sels haloïdes, qui constituent un certain ensemble.

La substitution de K^2 dans les composés binaires que les autres métaux forment avec les éléments halogènes dégage :

		F^2.	Cl^2.	Br^2.	I^2.	Cy^2.
Mn.......	État anhydre..	»	+ 98,8	»	»	»
	État dissous...	+ 73,5	+ 73,8	+ 73,8	+ 73,8	»
Fe........ (protosels)	État anhydre..	»	+129,2	»	»	»
	État solide....	+101,9	+102,3	+102,3	+102,3	»
Ni........	État anhydre..	»	+136,7	»	»	»
	État dissous...	+106,8	+108,5	+108,5	+108,5	»
Co.......	État anhydre..	»	+134,7	»	»	»
	État dissous...	+108,2	+107,4	+107,4	+108,5	»
Zn.......	État anhydre..	»	+114,0	+115,2	+111,1	+ 87,3
	État dissous...	+ 89,0	+ 89,4	+ 89,4	+ 89,4	»
Cd.......	État anhydre..	»	+117,7	+114,7	+111,5	+ 94,6
	État dissous...	+105,5	+106,0	+104,7	+102,1	»
Cu....... (bioxyde).	État anhydre..	»	+160,0	+158,5	»	»
	État dissous...	+139,4	+139,9	+139,9	»	»
Cu^2...... (protosels)	État anhydre..	»	+140,6	»	+126,6	»
Plomb....	État anhydre..	+128,5	+127,5	+124,5	+120,2	»
	État dissous...	»	+124,5	+124,9	»	»
Thallium..	État anhydre..	»	+114,2	+108,4	+100,0	»
	État dissous...	+125,0	+125,6	»	»	»
Mercure.. (persels)..	État anhydre..	»	+158,1	+150,7	+135 (rouge) / +133 (jaune)	+121,6
	État dissous...	»	+151,9	+143,7	»	+143,7
Argent....	État anhydre..	+189,8	+153,4	+144,4	+143,2 à 122,0	+127,4
	État dissous...	+175,8	»	»	»	»
Palladium. (protosels)	État solide.... (précipité).	»	+170,7	+166,3	+145,1	»
Étain..... (protosels)	État anhydre..	»	+130,5	»	»	»
	État dissous...	»	+121,1	»	»	»

2. Rappelons que l'ordre de grandeur des quantités de chaleurs inscrites dans ces tableaux, tant à l'état anhydre qu'à l'état dissous, indique, en général, l'ordre du déplacement de métaux les uns par les autres.

Cependant, pour l'*état dissous,* spécialement vis-à-vis de l'hydrogène, il convient de faire les prévisions de préférence d'après la formation des hydrates non dissociés (voir *Essai de Méc. chim.,* t. II, p. 161 et suiv.) ; ce qui est plus rigoureux. Pour les métaux, quelques différences entre les deux procédés de calcul pourraient exister avec les solutions très concentrées; mais elles ne se manifestent pas avec les solutions étendues.

3. Dans l'*état anhydre,* nous ne possédons de données complètes que pour un certain nombre de métaux. Le groupe fer-nickel-cobalt fournit des valeurs voisines pour les chlorures, seuls étudiés.

Le zinc et le cadmium présentent un second groupe, où les chaleurs de substitution sont moindres que pour le précédent; mais à peu près les mêmes pour ces deux métaux (sauf vis-à-vis du cyanogène). En outre, ce qui est remarquable, elles sont les mêmes vis-à-vis des trois éléments halogènes.

Le plomb et le thallium représentent un autre groupe similaire; cependant les valeurs de substitution sont différentes pour ces deux métaux dans l'état anhydre. Avec le plomb, elles diffèrent seulement de 8^{Cal} entre les quatre éléments halogènes.

Les nombres relatifs au thallium sont à la fois plus faibles que pour le plomb et plus écartés.

De même le mercure et aussi l'argent, métaux pour lesquels il existe plusieurs états isomériques des sels halogènes, états qui semblent répondre jusqu'à un certain point aux changements de type chimique produits dans l'acte de la précipitation (*Ann. de Chim. et de Phys.,* 6ᵉ série, t. XXIX, p. 248 et 276).

4. A l'*état dissous,* on a sensiblement les modules de substitution suivants entre éléments négatifs monovalents. Ces modules sont relatifs à K^2, c'est-à-dire doubles des nombres équivalents, exprimés pour les chlorures par les modules A (p. 460).

		Cal	
Pour le	manganèse..........	Q — 73,8	
»	fer (protosels).......	Q — 102,3	
»	nickel..............	Q —108,5	
»	cobalt..............	Q —108,0	
»	zinc................	Q — 89,4	
»	cadmium............	Q —104	avec des variations marquées de 102,1 à 106,0
»	cuivre (sels de bioxyde)	Q —139,9	
»	plomb..............	Q —124,5	
»	thallium............	Q —125	

Pour le mercure, il n'existe pas de module constant.

Ces modules s'appliquent en général aux oxysels solubles de ces différents métaux.

On remarquera, d'une part, les rapprochements des modules relatifs aux sels dissous entre le nickel et le cobalt, et entre le plomb et le thallium; lesquels contrastent avec l'écart entre le zinc et le cadmium, métaux au contraire pareils dans leurs sels anhydres. C'est à peine si l'on peut dire qu'il existe un module approximatif pour le dernier métal, et il n'en existe pas pour le mercure.

5. Examinons maintenant les *métalloïdes bivalents,* dont les composés métalliques ne peuvent guère être assimilés à des sels.

Si l'on veut comparer les déplacements entre l'oxygène, le soufre et le sélénium, il convient d'observer que les chaleurs de formation des oxydes métalliques et celles des sulfures ne sont connues pour la plupart qu'à l'état solide et, en outre, à l'état de précipités renfermant de l'eau, d'ordinaire combinée. En raison de ces circonstances, on

ne saurait établir entre ces composés et les sels haloïdes des comparaisons rigoureuses.

Cependant voici, à titre de renseignement, les chaleurs de substitution de ces composés évaluées pour le potassium. On a calculé pour chaque métal (bivalent) deux nombres :

L'un (I), en supposant que la potasse qui en résulte est anhydre;

L'autre (II), en la supposant dissoute dans l'eau, afin de rechercher s'il existe quelque rapprochement avec les modules de substitution des sels dissous.

		O.	S.	Se.
Mn	I........	+ 3,1	+ 57,9	+ 58,0
	II.......	+ 70,1	+ 67,9	+ 67,5
Fe	I........	+ 29,3	+ 79,5	+ 63,3
	II.......	+ 96,3	+ 89,5	+ 72,7
Ni	I........	+ 36,7	+ 84,0	+ 69,7
	II.......	+103,7	+ 94,0	+ 73,2
Co	I........	+ 34,1	+ 81,6	+ 69,7
	II.......	+101,1	+ 91,6	+ 74,0
Zn	I........	+ 13,4	+ 60,5	+ 50,0
	II.......	+ 81,7	+ 71,5	+ 57,6
Cd	I........	+ 31,9	+ 69,1	+ 65,3
	II.......	+ 98,9	+ 79,1	+ 64,2
Cu	I........	+ 58,5	+ 93,9	+ 62,6
	II.......	+127,5	+103,9	+ 70,6
Cu^2	I........	+ 55,4	+ 83,2	+ 71,6
	II.......	+121,4	+103,9	»
Sn	I........	+ 27,6	»	»
	II.......	+ 98,5	»	»
Pb	I........	+ 47,4	+ 83,2	+ 65,3
	II.......	+114,4	+ 90,2	+ 64,2
Pl^2	I........	+ 55,4	+ 81,8	+ 62,6
	II.......	+125,2	+ 91,8	+ 71,1
Hg	I........	+ 76,7	+ 92,6	+ 73,3
	II.......	+143,7	+102,9	+ 81,6
Ag^2	I........	+ 91,2	+100,5	+ 77,6
	II.......	+158,2	+110,5	+ 85,9

6. On remarquera d'abord un certain rapprochement entre le fer, le nickel, le cobalt et le cadmium, tant à l'état anhydre que dans les conditions de précipitation; ce rapprochement étant commun aux composés des trois éléments bivalents.

Le zinc, au contraire, s'écarte du cadmium pour se rapprocher du manganèse : ce qui montre le caractère relatif des classifications des éléments.

Le cuivre, dans ses deux ordres de composés, le plomb et le thallium, fournissent des valeurs voisines, malgré la diversité des valences.

Celles-ci ne s'opposent pas non plus au rapprochement entre le mercure et l'argent. Mais, dans aucun cas, nous ne retrouvons de module de substitution constant.

7. Essayons cependant de rapprocher les modules relatifs aux sels solubles, des chiffres qui concernent les oxydes insolubles : il y a là quelques comparaisons intéressantes.

L'oxyde de magnésium précipité donne lieu à la même valeur de substitution que les chlorures, bromures et iodures solubles.

Cette relation subsiste, avec une approximation moindre à la vérité, pour le manganèse (sels solubles : $73^{Cal},8$; oxyde précipité : 70,1; sulfure : 67,9).

Pour le fer, l'écart s'accroît un peu (sels solubles : $102^{Cal},3$; oxyde précipité : 96,3; sulfure : 89,5).

De même pour le nickel (sels solubles : $108^{Cal},5$; oxyde précipité : 103,7; sulfure : 94,0);

Pour le cobalt (sels solubles : $107^{Cal},4$; oxyde précipité : 101,1; sulfure : 91,6);

Et même pour le zinc (sels solubles : 89,4; oxyde précipité : 81,7);

Pour le cadmium (sels solubles : de 106^{Cal} à 108^{Cal}; oxyde précipité : 98,9). L'écart s'accuse bien davantage pour les sulfures de ces deux derniers métaux.

Il n'est pas encore très grand pour les oxydes. En effet, pour ce groupe de composés, on trouve avec :

le cuivre....	sels solubles : 139,9 ;[Cal]	oxyde précipité : 127,5
le plomb....	sels solubles : 124,5 ;	oxyde précipité : 114,5
le thallium..	sels solubles : 125,6 ;	oxyde précipité : 125,2
le mercure...	sels solubles : 152 à 144 ;	oxyde précipité : 143,7
l'argent.....	sels solubles : 175 ;	oxyde précipité : 158.

Quant à l'écart entre les oxydes et les sulfures, il augmente sans cesse dans la série.

8. La signification de ces nombres peut être développée de la manière suivante.

La constitution des oxydes dissous est comparable à celle des chlorures, bromures et autres sels, attendu qu'ils ont les mêmes modules de substitution. Lorsque l'oxyde est précipité à l'état d'hydrate, sa constitution demeure presque la même que dans l'état dissous, pour les oxydes de magnésium et de manganèse; ce que l'on pourrait traduire en supposant que la chaleur de dissolution (fictive ou réelle) d'un semblable oxyde est à peu près nulle.

Mais la constitution des oxydes précipités diffère un peu plus pour les métaux du groupe du fer, et l'écart augmente, à mesure que l'on arrive au cuivre, au plomb, et surtout à l'argent, dont l'oxyde ne forme pas même d'hydrates stables.

9. Toutefois, ici se présentent des phénomènes spéciaux aux précipités, à savoir leurs changements d'états successifs. Ces changements sont particulièrement sensibles dans le cas où les transformations sont lentes, comme il arrive pour les oxydes chromiques et ferriques; mais ils existent également pour la plupart des oxydes. Au moment même de leur précipitation, ces oxydes sont encore très voisins de la constitution des sels dissous;

puis ils éprouvent des condensations successives, accompagnées de perte d'énergie, qui les écartent de plus en plus de leur constitution initiale; en même temps qu'elles accroissent l'écart thermique par rapport aux modules de substitution.

Cet écart s'effacerait probablement, si l'on pouvait saisir l'oxyde dans son état initial de précipitation. J'ai développé ailleurs ce point de vue et je l'ai étendu à d'autres précipités, tels que l'iodure d'argent, lequel semble voisin, dans les premiers instants, de la constitution des iodures alcalins ; mais il dégage successivement des quantités de chaleur notables, en s'en éloignant de plus en plus (1). En même temps, il acquiert la chaleur de formation et la constitution propres de l'iodure cristallisé.

Les modifications des corps insolubles, qui passent de l'état amorphe, à l'état cristallisé, représentent un phénomène plus général encore, traduit par des variations thermiques, lesquelles montrent aussi comment la constitution des corps à l'état amorphe demeure jusqu'à un certain point voisine de leur constitution à l'état dissous.

10. Il n'est pas jusqu'à l'état des sels dissous qui n'offre lui-même des variations sensibles dans les divers groupes; variations particulièrement étendues avec certains métaux, tels que le cadmium et surtout le mercure, pour lequel il n'existe plus à proprement parler de module de substitution constant. On sait que, pour le mercure également, il y a renversement dans l'ordre des déplacements pour certaines séries, notamment pour les cyanures : l'oxyde de mercure et l'oxyde de fer déplaçant l'oxyde de potassium en fait, comme d'après les valeurs thermiques. Ces réactions inverses se traduisent, je le répète, par le renversement de signe des chaleurs de substitution. Dans les

(1) Ce Recueil, 6e série, t. XXIX, p. 276.

cas mêmes où cette double inversion n'a pas encore lieu, les causes qui la produisent ont déjà pour effet de diminuer l'écart normal de ces chaleurs de substitution, tel qu'il devrait exister; à partir des chlorures notamment.

Ainsi se produit, par exemple, le rapprochement entre la chaleur de substitution de l'iodure de cadmium dissous ($+102^{Cal}$) et celle de l'oxyde précipité ($+99$). De même pour les composés du mercure, l'écart des valeurs de substitution varie, entre le chlorure et le bromure dissous, de 152 à 143,7; cette dernière valeur étant la même que pour l'oxyde précipité.

De là résulte une remarque nouvelle. En effet ici, la variation dans la constitution des corps, au lieu de se traduire par les états successifs d'un même précipité, se manifeste déjà dans l'étude des divers sels dissous d'un même métal. Ce sont là des comparaisons et des rapprochements très significatifs.

Quatrième groupe : Substitutions entre le potassium et les éléments trivalents et quadrivalents.

1. Il convient maintenant d'envisager les substitutions dans un dernier groupe de composés, celui des éléments trivalents et quadrivalents. Pour donner à cet ordre de comparaison un caractère plus complet, j'ai inscrit dans le Tableau qui suit, à la suite des métaux trivalents normaux, tels que l'aluminium et le fer (composés ferriques), l'antimoine, le bismuth, l'arsenic et même le bore.

J'examinerai ensuite les éléments quadrivalents (étain, silicium, carbone) : c'est-à-dire que je passerai des combinaisons salines ou basiques aux combinaisons douées d'un caractère acide. On suivra mieux ainsi l'ensemble des rapprochements, ainsi que les conditions thermiques en vertu desquelles les métaux alcalins déplacent tous les autres éléments dans leurs combinaisons.

2. *Éléments trivalents.* — La substitution de $\frac{1}{3}K^6$ à M^2 dans les sesquioxydes et leurs dérivés dégagerait :

		F^2.	Cl^2.	Br^2.	I^2.	O.	S.
Al^2..	État solide...	»	+103,5	+109,9	+113,5	— 34,8(1)	»
	État dissous..	»	+ 43,7	+ 43,6	+ 43,8	+ 34,2(1)	»
Fe^2.	État anhydre.	»	+147,3	»	»	+ 33,8(2)	»
	État dissous..	+117,3	+117,2	+117,2	+117,2	+100,8(2)	»
Sb^2.	État anhydre.	+142,2	+151,2	+150,2	+141,2	+ 42,8	+ 92,0
Bi^2..	État anhydre.	»	+151,0	»	»	+ 51,8	»
Az^2.	État anhydre.	»	+163,9	+161,0	+151,4	+ 46,1	»
	État dissous..	»	»	»	»	+115,6	»
B^2..	État anhydre.	+ 79,7 (gaz)	+149,2	+162,4	»	+ 7,3	+ 90,9
	État dissous..	»	»	»	»	+ 68,7	»

3. *Éléments quadrivalents.* — Joignons à cette liste les données relatives aux éléments quadrivalents; toujours pour les substitutions de K^2, rapportées à F^2, Cl^2, ..., O, S :

		F^2.	Cl^2.	Br^2.	I^2.	O.	S.
$\frac{1}{2}$Sn.	État anhydre.	»	+146,5	»	»	+ 27,6	»
	État dissous..	»	+123,3	+123,5	»	+ 98,5 (précip.)	»
$\frac{1}{2}$Si..	État anhydre.	+116,4 (gaz)	+147,4	+155,7	+157,1	+ 38,3 (précip.)	+ 98,3
$\frac{1}{2}$C..	État anhydre.	»	+173,6	»	»	+ 41,0 (gaz)	+113,0
	État dissous..	»	»	»	»	+115,2	»

4. On voit par ces nombres que, dans l'*état anhydre*, les chaleurs de substitution sont voisines pour les divers éléments halogènes unis, soit à l'aluminium, soit au fer, soit à l'antimoine et à l'arsenic; et même pour le chlore, le brome et l'iode, unis au silicium.

---

(1) Al^2O^3 précipitée.
(2) F^2O^3 *idem.*

Les écarts sont au contraire considérables pour les oxydes; circonstance conforme aux indications qui nous ont conduit à prévoir et à réaliser par expérience les réactions directes de déplacement des éléments halogènes par l'oxygène dans cet ordre de composés (*Ann. de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XV, p. 200, 211, 215, etc.).

5. On remarquera encore l'existence de modules de substitution à peu près fixes pour les sels haloïdes dissous (et pour les oxysels). Soit :

	Cal
Pour l'aluminium...........	Q — 43,7
» le fer (sels ferriques)...	Q — 117,2
» l'étain (sels stanniques).	Q — 123,5.

Mais cette conclusion est subordonnée au degré de dilution des solutions salines; la chaleur de formation des sels ferriques et autres formés par des acides faibles, tels que l'acide acétique, variant notablement avec la dilution.

Il y aurait encore beaucoup d'autres inductions et prévisions à tirer de ces Tableaux; mais je ne veux pas entrer dans des développements trop particuliers. Il suffira d'avoir montré toute l'étendue des questions soulevées par la Thermochimie dans l'étude du problème général des substitutions.

RECHERCHES SUR LE SULFATE CHROMIQUE, SES TRANSFORMATIONS ET LES ACIDES COMPLEXES QUI EN DÉRIVENT;

Par M. A. RECOURA.

Les sels chromiques peuvent éprouver, dans certaines circonstances, des modifications qui se traduisent généralement par un changement de couleur et qui correspondent à une transformation profonde de leur constitution et de leurs propriétés.

Dans des travaux antérieurs [1], j'ai étudié ces modifications, leur nature, les circonstances et les lois de leur production, pour le chlorure et le bromure chromiques. Dans le présent Travail, qui est consacré à l'étude du sulfate chromique, je suis arrivé à des résultats du même ordre, c'est-à-dire que le sulfate chromique peut se modifier profondément sous certaines influences. La plus importante de ces modifications est une transformation isomérique, par laquelle le sulfate acquiert des propriétés complètement nouvelles. Sous cette forme isomère, ce n'est plus un sel métallique, ce n'est ni un sel de chrome, ni un sulfate, mais un composé d'une espèce particulière, telle qu'on n'en a pas rencontré d'analogue dans l'histoire des métaux. Il possède alors une grande activité de combinaison, grâce à laquelle il peut s'unir à d'autres corps, acides ou sels, pour donner naissance à un nombre considérable de dérivés.

C'est l'étude de ces transformations et de ces dérivés que je vais exposer.

I. — Action de la chaleur sur les dissolutions de sulfate chromique.

Toutefois, avant d'aborder l'étude de la transformation isomérique du sulfate chromique, il est nécessaire de parler d'une autre transformation dont la nature était restée jusqu'à présent inconnue.

C'est un fait observé depuis longtemps que les dissolutions des sels chromiques normaux, qui sont violettes, prennent, lorsqu'on les porte à l'ébullition, une couleur verte. On les désigne alors généralement sous le nom de *sels verts de chrome*. Lorsqu'on les abandonne ensuite, elles reprennent au bout d'un temps plus ou moins long,

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. X, p. 5, et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CX, p. 1029 et 1193.

très variable avec la nature de l'acide du sel, leur couleur primitive.

Ce phénomène est particulièrement net avec le sulfate chromique qui conserve fort longtemps la couleur verte. Cette circonstance m'a permis d'élucider cette question.

La cause de ce changement de couleur a donné lieu à de nombreuses recherches, qui n'ont pas toutes conduit au même résultat. La difficulté provient d'une part de l'instabilité de ces dissolutions vertes, et d'autre part, de ce que, sous cette forme, elles sont incristallisables.

La plupart des chimistes [Berzélius, Lœwel (1), Fremy (2)] ont admis que, sous l'influence de la chaleur, le sel dissous éprouve une modification *qui atteint le sesquioxy de lui-même*. Mais ils ne nous apprennent rien sur la nature de cette modification. Ils appuient cette hypothèse sur ce fait que l'oxyde précipité des dissolutions vertes possède des propriétés différentes de l'oxyde précipité des dissolutions violettes et que, en particulier, quand on redissout cet oxyde dans un acide, il régénère une dissolution verte, tandis que l'oxyde précipité d'une dissolution violette régénère une dissolution violette. Je ferai voir plus loin que cela n'est pas tout à fait exact.

Quelques autres chimistes, en particulier Schrötter (3), ont admis que le changement de couleur de la dissolution est dû à une déshydratation partielle du sel dissous; mais cette hypothèse a été réfutée par les remarquables travaux de Lœwel, qui ont établi que si, en réalité, il y a déshydratation du sel dissous, cette déshydratation n'est nullement la cause première du changement de couleur, mais simplement un phénomène concomittant.

Plus récemment, M. Etard (4) a repris cette hypothèse

(1) Lœwel, *Journ. Pharm.* (3), t. VII, p. 321.
(2) Fremy, *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 883.
(3) Schrötter, *Pogg. Ann.*, t. LIII, p. 513.
(4) Etard, *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1089.

et montré qu'en déshydratant partiellement les sels violets *solides*, on les transforme en sels verts. Mais je ferai voir plus loin que ces sels verts solides n'ont rien de commun avec les *dissolutions vertes* modifiées par la chaleur.

Enfin, quelques chimistes ont émis l'hypothèse que, sous l'influence de la chaleur, le sel chromique dissous se décompose en sel basique *soluble* vert et en acide libre ou sel acide. Les uns, Krüger (1), Siewert (2), ont fondé cette hypothèse sur ce fait que certains réactifs, tels que l'alcool, précipitent de la dissolution verte une matière verte qui est un sel basique. Mais il est clair que cette preuve est insuffisante, car rien ne prouve que la formation du sel basique ne soit pas due à l'intervention de l'alcool.

Un argument plus sérieux a été apporté par Van Cleef (3) qui, en soumettant à la dialyse une dissolution verte, a constaté que le dialyseur retient une liqueur qui renferme moins d'acide que le sel neutre, tandis que dans l'eau du dialyseur on trouve plus d'acide que dans le sel neutre. Cette expérience met hors de doute l'existence d'un sel basique dans les liqueurs modifiées par la chaleur.

On pouvait d'ailleurs l'admettre comme probable par analogie avec ce qui a lieu pour les sels ferriques. Les recherches thermochimiques de M. Berthelot (4) ont montré que, sous l'influence de la chaleur, ces sels dissous se décomposent en acide libre et sel basique.

Mais, à cause de la durée des expériences de dialyse, les travaux de Van Cleef ne font qu'indiquer le sens du phénomène, et ne permettent pas de l'analyser avec précision.

J'ai pensé que les méthodes thermochimiques me permettraient d'éclairer complètement la constitution de ces

---

(1) Krueger, *Pogg. Ann.*, t. LXI, p. 218.

(2) Siewert, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXVI, p. 86.

(3) Van Cleef, *Journ. für prakt. Chemie*, Neue Folge, t. XXIII, p. 58.

(4) Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.* (4), t. XXX, p. 152.

dissolutions instables. Elles m'ont conduit à ce résultat que *les dissolutions modifiées par la chaleur sont un mélange d'un sel basique soluble parfaitement défini et d'acide libre et que ces dissolutions renferment une variété particulière de sesquioxyde de chrome.*

Elles m'ont, en outre, dévoilé la nature de la modification éprouvée par le sesquioxyde de chrome en me montrant que *le sesquioxyde de chrome précipité des dissolutions vertes a une capacité de saturation par les acides différente de celle du sesquioxyde de chrome des dissolutions violettes* et elles m'ont permis de mesurer cette capacité de saturation.

Voici la méthode que j'ai suivie pour démontrer l'existence d'acide sulfurique libre dans la dissolution de sulfate chromique modifiée par la chaleur et pour mesurer la quantité de cet acide. J'opère de la façon suivante : Je verse dans la liqueur verte, ramenée rapidement à la température du laboratoire, une certaine quantité de soude et je mesure le dégagement de chaleur qui en résulte. Si ce dégagement de chaleur est exactement égal à la chaleur de neutralisation de la soude par l'acide sulfurique libre, dans les mêmes conditions de dilution ($15^{Cal},6$ pour une molécule NaOH), j'en conclus que la liqueur verte renfermait une quantité d'acide sulfurique *libre* au moins égale à la quantité de soude introduite dans la liqueur et que, par suite, la soude n'a point déplacé de sesquioxyde de chrome. Pour le vérifier, je verse ensuite dans la liqueur précédente une quantité d'acide sulfurique équivalente à la quantité de soude qui y a été introduite, et je constate que l'introduction de l'acide ne produit aucun dégagement de chaleur.

On conçoit que l'on puisse ainsi arriver, par quelques tâtonnements, à mesurer exactement la quantité d'acide libre que renferme la liqueur verte, car la deuxième mesure surtout est susceptible d'une grande précision. On trouve

ainsi que, *pour une molécule de sulfate* $Cr^2O^3, 3SO^3$, *la liqueur verte renferme exactement une demi-molécule d'acide sulfurique libre*. Car, dès que la quantité de soude versée est légèrement supérieure à 1 molécule, NaOH (1 molécule $+ \frac{1}{10}$), en versant ensuite une quantité d'acide sulfurique équivalente à celle-là, j'obtiens *un dégagement* de chaleur ($0^{Cal},6$) provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le sesquioxyde de chrome mis en liberté par $\frac{1}{10}$ de molécule de soude. Cette quantité de chaleur augmente d'ailleurs à mesure que la quantité de soude versée dépasse davantage 1 molécule ([1]).

J'ai répété un grand nombre de fois ces expériences sur

([1]) Voici les mesures thermiques :

(1) $\frac{1}{2}SO^4H^2$ dissous ($1^{éq} = 12^{lit}$) + NaOH diss. ($1^{éq} = 2^{lit}$) ..... +15,61
(2) ($Cr^2 3SO^4$) vert dissous + NaOH diss. ..... +15,63

On voit que la chaleur de neutralisation de la soude est la même dans les deux cas et que, par conséquent, la dissolution verte renfermait au moins une demi-molécule d'acide sulfurique libre.

Comme vérification, on verse dans la liqueur (2) $\frac{1}{2}SO^4H^2$ et l'on observe une absorption de chaleur de $-0^{Cal},1$. Elle provient de l'action de l'acide sulfurique sur le sulfate de soude formé dans la réaction (2). L'absence de dégagement de chaleur prouve bien que la molécule de soude introduite dans la réaction (2) n'avait point déplacé de sesquioxyde de chrome et s'était bien combinée avec de l'acide sulfurique libre, comme l'indiquait la chaleur dégagée par cette réaction.

Si, au contraire, on remplace dans la réaction (2) NaOH par $(1 + \frac{1}{10})$NaOH, on trouve alors, pour la chaleur de neutralisation de la soude (rapportée à 1 molécule NaOH), le nombre 15,27 inférieur à 15,6, ce qui prouve que le dixième de molécule de soude excédent ne s'est pas combiné à de l'acide sulfurique libre, mais a déplacé une quantité équivalente de sesquioxyde de chrome combiné à de l'acide sulfurique. Comme vérification, on verse dans la liqueur de l'acide sulfurique, et l'on obtient cette fois un *dégagement* de chaleur de 0,6 provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le sesquioxyde de chrome mis en liberté par $\frac{1}{10}$ NaOH.

Ces mesures sont très délicates et demandent de grandes précautions à cause de la facilité avec laquelle l'hydrate chromique est modifié par son contact avec la soude. Celle-ci ne doit pas être versée brusquement, mais lentement.

des dissolutions dont la concentration variait du simple au sextuple (1 molécule de sel dans 12^{lit} d'eau en moyenne) et j'ai toujours trouvé le même résultat.

On est donc en droit de conclure de ces expériences que, dans les limites de concentration où j'ai pu opérer *sous l'influence de la chaleur, le sulfate chromique dissous se dédouble* complètement *en acide sulfurique libre et sulfate basique soluble vert. Ce sulfate basique a une composition parfaitement déterminée* $2Cr^2O^3, 5SO^3$. Il provient de 2 molécules de sulfate qui se cotisent en quelque sorte pour perdre 1 molécule d'acide :

$$2(Cr^2O^3, 3SO^3)\text{violet} + H^2O = 2Cr^2O^3, 5SO^3\text{vert} + SO^4H^2\text{libre}.$$

Hydrate chromique des dissolutions vertes. — Ayant ainsi établi la composition de la dissolution de sulfate de chrome modifiée par la chaleur, j'ai voulu pénétrer plus avant dans sa constitution.

On avait remarqué, comme je l'ai dit, que l'hydrate chromique précipité des dissolutions vertes possède des propriétés spéciales et différentes de celles de l'hydrate chromique normal précipité des dissolutions violettes. Il était donc naturel d'admettre que l'hydrate chromique avait été lui-même modifié. J'ai cherché à reconnaître la nature de cette modification.

Ayant démontré que la dissolution verte renferme le sulfate basique $2Cr^2O^3, 5SO^3$ ou $Cr^4O(SO^4)^5$, il était naturel d'admettre que ce sulfate basique correspond à un hydrate chromique particulier $Cr^4O(OH)^{10}$, anhydride incomplet dérivant de 2 molécules d'hydrate normal $Cr^2(OH)^6$ de la façon suivante :

$$2Cr^2(OH)^6 = Cr^4O(OH)^{10} + H^2O,$$

cet hydrate ne pouvant fixer que 5 molécules d'acide sulfurique, alors que la quantité équivalente d'hydrate normal $[2Cr^2(OH)^6]$ en fixe 6.

J'ai cherché à isoler et à caractériser cet hydrate et,

dans ce but, j'ai traité la dissolution de sulfate basique par la soude de façon à produire la réaction

$$Cr^4O(SO^4)^5 + 10\,NaOH = Cr^4O(OH)^{10} + 5\,Na^2SO^4.$$

L'hydrate ainsi précipité devrait, s'il avait cette constitution, pouvoir fixer à nouveau 5 molécules d'acide sulfurique. Or il n'en est rien. J'ai constaté qu'il ne peut en fixer que 4, ainsi que cela résulte des mesures thermiques suivantes :

$2Cr^2O^3$, Aq précipité du sulfate vert $+ 4\,SO^4H^2$ diss.
$= 2Cr^2O^3, 4\,SO^3$ diss .... $+70^{Cal}$
$2Cr^2O^3, 4\,SO^3$ diss. $+ SO^4H^2$ diss.... .... $-\,0^{Cal},4$ (1)

et la dissolution que l'on obtient ainsi est une dissolution verte comme la dissolution primitive, mais renfermant un sulfate plus basique $2Cr^2O^3, 4SO^3$ ou $Cr^2O^3, 2SO^3$ ou bien encore $Cr^2O(SO^4)^2$.

Ainsi donc l'hydrate précipité de la dissolution verte n'est pas l'hydrate $Cr^4O(OH)^{10}$ correspondant au sulfate $Cr^4O(SO^4)^5$ qui existe dans cette dissolution, mais un hydrate qui ne peut fixer que 4 molécules d'acide sulfurique, c'est-à-dire qu'on peut le représenter par la formule $Cr^4O^2(OH)^8$ ou, en le dédoublant, $Cr^2O(OH)^4$.

Il semblerait donc que, si le sulfate basique $Cr^4O(S^4O)^5$ des dissolutions chauffées correspond à un hydrate spécial, $Cr^4O(OH)^{10}$, cet hydrate ne peut exister à l'état de liberté et que, dès qu'on le précipite, il se dédouble immédiatement de la façon suivante :

$$Cr^4O(OH)^{10} = 2Cr^2O(OH)^4 + H^2O,$$

donnant ainsi naissance à un nouvel anhydride dérivant en définitive de l'hydrate normal par perte de 1 molécule d'eau

$$Cr^2(OH)^6 = Cr^2O(OH)^4 + H^2O.$$

(1) L'absorption de chaleur ($-\,0^{Cal},4$) produite par l'addition d'une cinquième molécule d'acide sulfurique provient de l'action de l'acide sur le sulfate de soude que renferme la liqueur.

Je rappellerai en passant que j'ai déjà rencontré cet hydrate chromique dans l'étude des chlorures de chrome (*loc. cit.*). J'ai fait voir que, quand on oxyde une dissolution de chlorure chromeux Cr^2Cl^4, elle fixe 1 atome d'oxygène pour donner l'oxychlorure Cr^2OCl^4 et que l'hydrate chromique précipité de cette dissolution par un alcali ne peut fixer que 4 molécules d'acide chlorhydrique, ou 2 molécules d'acide sulfurique, en dégageant précisément 35 calories, comme l'hydrate précipité de la dissolution du sulfate vert, de telle sorte que ces deux hydrates sont identiques, et que le sulfate $Cr^2O(SO^4)^2$ et l'oxychlorure Cr^2OCl^4, quoique ayant une origine bien différente, sont les sels de ce même hydrate $Cr^2O(OH)^4$.

Hydrate de sulfochromyle $[Cr^4O(SO^4)^4](OH)^2$. — Pour en revenir à la dissolution de sulfate modifiée par la chaleur, il y avait lieu de se demander néanmoins si le sulfate basique $Cr^4O(SO^4)^5$ dont j'ai démontré l'existence dans cette dissolution correspond à un hydrate spécial $Cr^4O(OH)^{10}$, quoique cet hydrate ne puisse être isolé. Dans ce but j'ai étudié à un nouveau point de vue la constitution de la dissolution verte de sulfate.

Favre et Valson (*Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1023) ont montré, et je l'ai vérifié, que cette dissolution, quand on la traite par le chlorure de baryum, ne laisse précipiter *à froid*, immédiatement, que le tiers de son acide sulfurique; les deux autres tiers sont dissimulés et par conséquent engagés dans un radical, de sorte que, d'après cette remarque et d'après ce que je viens d'établir, la dissolution verte a la constitution suivante :

$$[Cr^4O(SO^4)^4]SO^4 + SO^4H^2 \text{ libre},$$

le sel basique étant le sulfate de la base à radical complexe

$$[Cr^4O(SO^4)^4](OH)^2,$$

qu'on peut appeler *hydrate de sulfochromyle*, et le chlo-

rure de baryum ne faisant la double décomposition qu'avec l'acide libre et l'acide qui sature cette base.

J'ai pu mettre cette base en liberté en traitant la solution verte par une quantité d'alcali convenable. Elle est soluble et sa dissolution est d'un vert plus éclatant que la solution verte primitive. J'ai mesuré sa chaleur de neutralisation par l'acide sulfurique :

$$[Cr^4O(SO^4)^4](OH)^2 \text{ diss.} + SO^4H^2 \text{ diss.}$$
$$= [Cr^4O(SO^4)^4]SO^4 \text{ diss.} + H^2O + 14^{Cal},2 = 2 \times 7^{Cal},1.$$

Cette chaleur de neutralisation est inférieure à celle de l'hydrate chromique normal $Cr^2(OH)^6$ employé en quantité équivalente. Celle-ci est, en effet, de $6 \times 8^{Cal},2$ (M. Berthelot).

Le radical qui existe dans cette base est peu stable, car, quand on traite sa dissolution par une quantité d'alcali équivalente à l'acide sulfurique de ce radical, il est détruit, et l'on précipite l'hydrate $Cr^2O(OH)^4$ dont je parlais tout à l'heure.

Cet hydrate ne peut fixer, ainsi que je l'ai montré, que 2 molécules d'acide sulfurique en donnant une nouvelle dissolution verte $Cr^2O(SO^4)^2$. Il était intéressant de savoir si, dans cette dissolution, l'acide sulfurique est dissimulé comme dans le radical $[Cr^4O(SO^4)^4]$. J'ai constaté qu'il n'en est rien et que, par conséquent, ce deuxième sulfate vert est un sulfate basique ordinaire, le sulfate de l'anhydride incomplet $Cr^2O(OH)^4$.

Conclusion. — En résumé, il résulte de ces expériences que, quand on chauffe une dissolution de sulfate chromique violet $Cr^2(SO^4)^3$, elle se dédouble complètement en acide sulfurique libre et sulfate $Cr^4O(SO^4)^5$ de la façon suivante :

$$2\,Cr^2(SO^4)^3 \text{ violet dissous} + H^2O$$
$$= Cr^4O(SO^4)^5 \text{ vert dissous} + SO^4H^2 \text{ libre.}$$

Ce sel vert n'est pas le sulfate basique correspondant à

l'anhydride incomplet $Cr^4O(OH)^{10}$, mais le sulfate normal de la base à radical complexe $[Cr^4O(SO^4)^4](OH)^2$, qu'on peut appeler *hydrate de sulfochromyle*, base dans laquelle l'acide sulfurique du radical est dissimulé à ses réactifs ordinaires.

Quand on abandonne la dissolution à elle-même (dans un flacon bouché), la transformation moléculaire qui s'était produite sous l'influence de la chaleur se détruit peu à peu : l'acide sulfurique libre peut alors se recombiner à l'hydrate chromique, et la dissolution repasse à l'état stable de sulfate violet de chrome. J'examinerai plus loin les phénomènes thermiques qui accompagnent ces transformations.

Quand on décompose la dissolution verte par un alcali, on en précipite un hydrate $Cr^2O(OH)^4$, anhydride incomplet de l'hydrate normal $Cr^2(OH)^6$, qui ne peut fixer que 2 molécules d'acide sulfurique en donnant une dissolution $Cr^2O(SO^4)^2$, verte comme la dissolution primitive, mais qui en diffère profondément, et par sa composition et par ses propriétés.

Les dissolutions des sels de chrome autres que le sulfate éprouvent une transformation analogue sous l'influence de la chaleur; elles deviennent vertes ; mais, par le refroidissement, elles reviennent trop rapidement à l'état initial pour qu'il soit possible d'étudier leur constitution comme je l'ai fait pour le sulfate ([1]).

([1]) On rencontre, il est vrai, pour le chlorure, une dissolution verte assez stable. Mais cette solution, qui correspond à un composé *cristallisable* vert, *isomère* du chlorure violet, ne provient nullement de l'action de la chaleur sur la dissolution du chlorure et n'a rien de commun avec cette dissolution modifiée par la chaleur, ainsi que je l'ai démontré (*loc. cit*). Quand on chauffe une dissolution violette de chlorure, elle devient verte, mais dès qu'on la laisse refroidir elle change immédiatement de couleur et reprend assez rapidement l'état violet. Il en est à peu près de même pour tous les sels chromiques solubles autres que le sulfate.

II. — Transformation isomérique du sulfate chromique.

J'arrive maintenant à une autre transformation complètement différente du sulfate chromique, qui se produit dans l'action de la chaleur, non plus sur le sulfate dissous, mais sur le sulfate cristallisé, et qui possède des propriétés fort curieuses.

Le sulfate chromique est un sel violet qui renferme généralement 18 molécules d'eau de cristallisation, $Cr^2(SO^4)^3, 18H^2O$. En maintenant ce sel à l'étuve à 90° jusqu'à ce qu'il ait atteint la composition $Cr^2(SO^4)^3, 8H^2O$, j'obtiens un composé vert qui est complètement soluble dans l'eau en quelques minutes. La dissolution verte ainsi obtenue possède des propriétés qui diffèrent complètement, non seulement de celles de la dissolution de sulfate violet, mais aussi de celles de la dissolution verte modifiée par la chaleur que je viens d'étudier.

En effet, *ce composé ne présente ni les caractères d'un sulfate, ni ceux d'un sel de chrome. En d'autres termes, il ne se prête pas à la double décomposition avec les autres sels métalliques.*

(Pour éviter les confusions, je désignerai sous le nom de *sulfate vert* cet isomère du sulfate violet, tandis que je désignerai par *sulfate modifié* la solution basiqne verte qui provient de l'action de la chaleur sur la dissolution de sulfate violet.)

Propriétés. — Si l'on verse dans une dissolution *étendue* de sulfate vert faite depuis quelques minutes seulement une solution d'un sel de baryum, on n'obtient aucun précipité de sulfate de baryum, tandis qu'une solution de même concentration de sulfate violet ou de sulfate modifié précipite immédiatement.

On peut se demander si ce fait tient à l'absence de double décomposition ou bien à la formation d'un composé complexe soluble. Pour le savoir, j'ai mêlé dans le

calorimètre des dissolutions équivalentes de sulfate vert et de chlorure de baryum et j'ai constaté qu'il ne se produit aucun phénomène thermique [1]. L'absence de précipité est donc due à ce que le sulfate vert de chrome ne se prête pas à la double décomposition. *Ainsi donc, dans ce composé, la totalité de l'acide sulfurique est dissimulée,* tandis que dans le sulfate modifié les deux tiers seulement le sont.

Le sulfate vert de chrome ne se comporte donc pas comme un sulfate.

Il ne se comporte pas non plus comme un sel de sesquioxyde de chrome. Ainsi, si l'on verse dans sa dissolution étendue une dissolution de phosphate de soude, on n'obtient pas tout d'abord un précipité de phosphate de chrome, comme cela se produit avec tous les sels chromiques.

Voici encore un autre fait qui montre bien que ce composé n'est pas un sel de sesquioxyde de chrome. Quand on verse dans une dissolution d'un sel chromique une quantité équivalente d'alcali, on en précipite l'hydrate chromique normal $Cr^2(OH)^6$, hydrate qui peut fixer à nouveau 6 molécules d'acide monobasique ou 3 molécules d'acide sulfurique. Si l'on décompose de même la dissolution de sulfate vert par une quantité équivalente d'alcali, 6NaOH, l'oxyde que l'on précipite, quoique provenant d'un composé renfermant les éléments de 3 molécules d'acide sulfurique, ne peut fixer à nouveau que 2 molécules de cet acide. Ceci résulte des mesures thermiques suivantes :

Cr^2O^3, Aq précipité du sulfate vert + $2SO^4H^2$ diss.
 = $Cr^2O^3, 2SO^3$ diss. .... $+35^{Cal}$
$Cr^2O^3, 2SO^3$ diss. + SO^4H^2 diss. .... $-0^{Cal},2$

Ces mesures montrent, en effet, que l'oxyde précipité du sulfate vert ne peut fixer que 2 molécules d'acide sul-

(1) $Cr^2(SO^4)^3$ vert (1 équ. dans 100^{lit}) + $BaCl^2$ diss. = ...$0^{Cal},00$.

furique. Ce fait vient bien confirmer l'hypothèse que le composé vert $Cr^2(SO^4)^3$ n'est pas un sulfate de sesquioxyde de chrome.

Il faut donc conclure de ces faits que, dans ce composé $Cr^2(SO^4)^3$, *le chrome n'existe pas au même titre qu'un métal dans un sel métallique, mais fait partie d'un radical présentant une certaine stabilité.*

Du reste, le chlorure et le bromure chromiques possèdent aussi, ainsi que je l'ai fait voir, des isomères verts qui présentent des particularités analogues, et l'on ne doit pas les considérer comme de véritables chlorures et bromures métalliques, mais comme des composés d'une espèce spéciale.

Instabilité du sulfate vert. — Toutefois, ce radical ne présente pas une bien grande stabilité *dans le composé dissous*. Cette instabilité peut se manifester de différentes façons.

En premier lieu, la dissolution du sulfate vert, qui, au début, est d'un vert magnifique (bien différent du vert sombre du sulfate modifié), vire peu à peu au violet et, au bout de quelques jours, elle s'est transformée complètement en une dissolution de sulfate violet de chrome. Toutefois le produit solide est parfaitement stable.

En deuxième lieu, la dissolution, qui, au début, ne donne pas de précipité avec le chlorure de baryum, commence à précipiter au bout d'une demi-heure. Elle précipite immédiatement si on l'a fait préalablement bouillir.

En troisième lieu, l'existence du radical chromique n'est respectée par les réactifs de l'acide sulfurique et des sels de chrome qu'en liqueur très étendue. Si cette condition n'est pas remplie, le radical est détruit et l'on obtient des précipités.

Il faut en outre que les réactifs employés ne soient pas des reactifs trop énergiques. Ainsi, si l'on verse dans la dissolution un alcali, on détruit le radical et l'on préci-

pite de l'hydrate chromique. Toutefois, comme je l'ai montré, dans cette destruction de la molécule par les alcalis, on ne précipite pas l'hydrate chromique normal $Cr^2(OH)^6$, mais un hydrate qui ne peut fixer que 4 molécules d'acide monobasique, c'est-à-dire l'hydrate $Cr^2O(OH)^4$ (¹).

En résumé, le composé vert $Cr^2(SO^4)^3$, à l'état solide, est parfaitement stable. Mais, à l'état dissous, le radical qu'il renferme ne présente aux réactifs qu'une résistance limitée, et, sous l'influence du temps, l'arrangement moléculaire, qui caractérisait le sulfate vert, se détruit pour faire place à l'arrangement moléculaire qui caractérise le sulfate violet.

Circonstances et conditions de production du sulfate vert. — L'existence d'un isomère solide vert n'est pas un fait qui soit particulier au sulfate de chrome. Comme je l'ai déjà rappelé, le chlorure et le bromure violets de chrome possèdent aussi un isomère solide vert présentant des propriétés anormales analogues à celles du sulfate vert. J'ai, dans des Mémoires antérieurs (*loc. cit.*), étudié les circonstances de production de ces isomères.

Il y avait lieu de voir si ces circonstances sont les mêmes pour le sulfate.

J'ai montré que le chlorure et le bromure violets *solides* se transforment, sous l'action de la chaleur, en leurs isomères verts. Ceci a lieu également pour le sulfate, comme je viens de le montrer.

Mais j'ai reconnu en outre que, lorsque le chlorure prend naissance dans une dissolution, si la dissolution est étendue ou moyennement concentrée, c'est la variété normale violette qui se forme; tandis que, si la liqueur est très concentrée (ou très riche en acide), c'est la variété verte

(¹) C'est le même hydrate que précipitent les alcalis de la dissolution modifiée par la chaleur. Il est caractérisé par sa chaleur de neutralisation par l'acide sulfurique, qui est de 35^{Cal} pour $2SO^4H^2$.

anormale qui se produit; de sorte que, si l'on fait évaporer, même à la température ordinaire, une dissolution du chlorure violet, cette dissolution vire peu à peu au vert, à mesure que la concentration augmente et qu'elle donne finalement des cristaux de chlorure vert anormal.

Pour le bromure, les conditions de stabilité sont analogues, quoiqu'un peu différentes pour la concentration. Si l'on abandonne à la cristallisation une dissolution de bromure violet, elle reste violette; il se forme d'abord dans le liquide des cristaux violets, puis, lorsque l'eau a presque complètement disparu, ils se transforment peu à peu en bromure vert. J'ai fait voir que ces conditions de stabilité, aussi bien pour le chlorure que pour le bromure, sont conformes aux prévisions de la Thermochimie.

Pour le sulfate, il semble tout d'abord que l'on ne puisse obtenir la variété verte par voie humide, car c'est un fait bien connu que les dissolutions de sulfate de chrome donnent par évaporation des cristaux de sulfate violet. J'y suis néanmoins parvenu de la façon suivante. J'obtiens le sulfate en réduisant l'acide chromique par l'alcool, en présence de l'acide sulfurique. Si l'on emploie pour réaliser cette réaction l'acide chromique dissous, on obtient toujours le sulfate violet, quelle que soit la concentration de la dissolution d'acide chromique. Mais si l'on produit cette réaction en présence d'une quantité d'eau très faible, insuffisante pour dissoudre la totalité de l'acide chromique, mais suffisante pour fournir une dizaine de molécules d'eau de cristallisation au sulfate, on obtient alors le sulfate vert. Il serait inutile d'entrer ici dans le détail de cette préparation très délicate, que j'ai décrite dans le *Bulletin de la Société chimique* (3e série, t. VII, p. 200).

Je voulais seulement, en la signalant, montrer que les circonstances de production et de stabilité du sulfate vert sont les mêmes que celles du chlorure et du bromure, c'est-à-dire que tous ces composés anormaux se produi-

sent, soit par voie sèche par l'action de la chaleur sur le sel violet solide, soit par voie humide dans les liqueurs très concentrées, et l'on voit que le degré de concentration nécessaire pour la production et la stabilité de la variété verte va en croissant du chlorure au sulfate, en passant par le bromure.

Voilà donc trois sels de chrome qui, dans des conditions analogues, peuvent donner naissance à des isomères, qui ne sont pas des sels métalliques, mais des composés d'une nature spéciale. On se trouve donc en présence d'un phénomène d'une certaine généralité, et il est, par suite, probable que les autres sels de chrome se comportent de même et que leur étude révélera pour chacun d'eux l'existence d'un isomère vert ayant des propriétés anormales. L'existence de composés analogues n'a pas, à ma connaissance, été rencontrée jusqu'à présent dans l'étude des métaux autres que le chrome [1].

Je crois utile de rappeler qu'il ne faut pas confondre ces composés verts, isomères des sels violets, avec les dissolutions vertes qui proviennent de l'action de la chaleur sur les dissolutions des sels violets, que l'on désigne généralement sous le nom de *sels verts de chrome*, et qui ont une constitution toute différente. Cette confusion que l'on a faite jusqu'à présent n'a pas peu contribué à embrouiller cette question déjà si complexe.

---

[1] Je dois rappeler que M. Étard a signalé (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1089) un sulfate vert de chrome, en même temps que d'autres sels verts. Il l'obtient en maintenant à l'étuve à 100° le sulfate violet cristallisé. Dans ces conditions, celui-ci perd 12 molécules d'eau, et l'on obtient comme résidu un sel vert ayant la composition

$$Cr^2O^3, 3SO^3, 6H^2O.$$

Mais, tandis que le composé que j'ai décrit, qui renferme 8 molécules d'eau, est facilement soluble dans l'eau, ce qui m'a permis de reconnaître ses curieuses propriétés, celui préparé par M. Étard ne se dissout qu'après un long séjour au contact de l'eau.

III. — Les acides chromosulfuriques et les chromosulfates.

Le sulfate vert de chrome $Cr^2(SO^4)^3$ que je viens de décrire diffère d'un sel métallique non seulement par ce fait qu'il ne se prête pas aux doubles décompositions, mais aussi par son activité de combinaison, qui est très grande et qui lui permet ainsi de donner naissance à un grand nombre de dérivés complexes possédant des propriétés intéressantes. En particulier, il peut se combiner avec 1, 2 ou 3 molécules d'acide sulfurique ou d'un sulfate métallique quelconque, pour donner naissance à la série des composés que j'ai appelés les *acides chromosulfuriques* et les *chromosulfates.*

Je vais faire voir d'abord qu'une molécule du composé $Cr^2, 3SO^4$ peut se combiner avec 1 molécule d'acide sulfurique ou d'un sulfate métallique, pour donner naissance à des composés tels que $Cr^2, 3SO^4, SO^4H^2$, ou $Cr^2, 3SO^4, SO^4K^2$, ou $Cr^2, 3SO^4, SO^4Cu$, etc., *composés dans lesquels tout l'acide sulfurique est dissimulé, aussi bien celui du sulfate métallique que celui du composé chromique,* tandis que, au contraire, le métal K, Cu, etc., peut être mis en évidence par ses réactifs ordinaires, de sorte que l'on doit considérer ces corps, qui ne sont ni des sulfates, ni des sels de chrome, comme des sels d'un acide particulier

$$[Cr^2, 4SO^4]H^2,$$

acide bibasique à radical complexe, comme l'acide chromocyanhydrique et l'acide chromoxalique ; je l'appelle *acide chromosulfurique*.

J'établirai aussi l'existence de deux autres acides analogues.

L'un, l'*acide chromodisulfurique,* provient de la combinaison d'une molécule de sulfate vert de chrome avec *deux* molécules d'acide sulfurique. C'est un acide tétrabasique qui a pour composition

$$[Cr^2 4SO^4]H^4.$$

L'autre, l'*acide chromotrisulfurique*, provient de la combinaison d'une molécule de sulfate vert de chrome avec *trois* molécules d'acide sulfurique. C'est un acide hexabasique qui a pour composition

$$[Cr^2, 6SO^4]H^6.$$

Mode de production. — Avant de décrire la préparation de ces composés, je vais indiquer une expérience qui établit immédiatement leur existence et qui les rattache au composé $Cr^2, 3SO^4$, que j'ai appelé *sulfate vert de chrome*.

Voici cette expérience : on mêle une dissolution renfermant une molécule du composé $Cr^2, 3SO^4$ avec une dissolution renfermant 1 molécule d'acide sulfurique ou d'un sulfate métallique quelconque, par exemple une molécule de sulfate de cuivre. La combinaison a lieu instantanément, car, si l'on verse dans la liqueur ainsi obtenue du chlorure de baryum, on n'observe aucun précipité. La liqueur ne renferme donc pas de sulfate; l'acide sulfurique du sulfate de cuivre a donc été englobé dans le radical chromique; la liqueur ne présente pas non plus les réactions des sels chromiques, mais elle présente toutes les réactions des sels de cuivre. C'est donc une dissolution de chromosulfate de cuivre $[Cr^2, 4SO^4]Cu$.

Préparation des acides chromosulfuriques. — La préparation des acides chromosulfuriques est très simple. Pour obtenir le premier, j'évapore au bain-marie une dissolution renfermant 1 molécule de sulfate de chrome additionnée de 1 molécule d'acide sulfurique. La masse verte ainsi obtenue est ensuite chauffée à l'étuve à 110°-120°.

On a ainsi une matière solide vert foncé que l'on pulvérise. C'est l'acide chromosulfurique

$$(Cr^2, 4SO^4)H^2 + nH^2O$$

dont l'état d'hydratation varie avec la durée du séjour à l'étuve, mais qui renferme en moyenne 5 molécules d'eau.

Les acides chromodisulfurique et chromotrisulfurique

s'obtiennent de la même façon, en employant 2 ou 3 molécules d'acide sulfurique au lieu d'une.

Propriétés. — Les trois acides ont l'aspect d'une poudre vert foncé, soluble dans l'eau en toute proportion. Ces dissolutions sont d'un beau vert. Elles présentent toutes les trois le caractère que j'ai indiqué au début, c'est-à-dire que l'*acide sulfurique et le chrome y sont dissimulés*.

Toutefois, pour observer ce caractère, il est indispensable de prendre certaines précautions.

Les dissolutions sont en effet instables et se dédoublent assez facilement en acide sulfurique et en sulfate de chrome. Cette instabilité se manifeste de plusieurs façons.

En premier lieu, la dissolution qui, au début, est d'un beau vert, vire peu à peu au bleu; au bout de quelques jours, elle n'est plus qu'un mélange de sulfate violet de chrome et d'acide sulfurique. Une dissolution récente ne précipite pas par le chlorure de baryum; mais une dissolution faite depuis une heure précipite légèrement si l'on y verse ce réactif; une dissolution que l'on a fait préalablement bouillir précipite immédiatement.

En second lieu, le radical de ces acides étant instable, son intégrité n'est respectée par les réactifs de l'acide sulfurique et du sulfate de chrome qu'en *liqueur suffisamment étendue* et par les réactifs pas trop énergiques. En voici un exemple : Si, dans une dissolution étendue d'un des trois acides, on verse du chlorure de baryum, il ne se produit pas de précipité; si l'on prend une dissolution un peu plus concentrée, on obtient *un précipité blanc verdâtre floconneux* qui n'est pas du sulfate de baryum, mais probablement du chromosulfate de baryum peu soluble; enfin, si l'on prend une dissolution plus concentrée encore, le radical chromique est détruit et l'on obtient un précipité de sulfate de baryum.

J'ajouterai que les dissolutions des trois acides obtenues en partant de ces composés solides sont beaucoup

plus stables que les dissolutions obtenues par le mélange des dissolutions de sulfate vert de chrome et d'acide sulfurique, comme je l'ai indiqué au début.

Enfin, les composés solides *sont parfaitement stables* et se conservent indéfiniment (à l'abri de l'air humide). Ils résistent à une température de 170° et conservent, à cette température, la totalité de l'acide sulfurique fixé par le sulfate de chrome.

Chaleur de neutralisation. — Ces composés sont des acides énergiques. Voici leur chaleur de neutralisation comparée à celle de l'acide sulfurique *dans les mêmes conditions de dilution* (1 molécule dans 20 litres environ) :

	Cal
$[Cr^2 4SO^4]H^2$ diss. + $2NaOH$ diss......	+ 33,3
$[Cr^2 5SO^4]H^4$ diss. + $4NaOH$ diss......	+ 2 × 33,0
$[Cr^2 6SO^4]H^6$ diss. + $6NaOH$ diss......	+ 3 × 32,0
SO^4H^2 diss. + $2NaOH$ diss......	+ 30,8

On voit, d'après ces nombres, que *ces acides sont plus énergiques que l'acide sulfurique,* et que leur énergie va en diminuant à mesure que croît leur richesse en acide sulfurique.

Chromosulfates. — On obtient très facilement les chromosulfates, comme les acides eux-mêmes, en évaporant au bain-marie une dissolution renfermant 1 molécule de sulfate de chrome et 1, 2 ou 3 molécules de sulfate métallique. On obtient ainsi des composés vert foncé, *solubles,* dont la dissolution ne précipite pas par le chlorure de baryum, en se plaçant toujours, bien entendu, dans les conditions que j'ai indiquées. Ces solutions sont plus stables que les acides correspondants.

Je dois rappeler que M. Etard a décrit (*Comptes rendus,* t. LXXXIV et LXXXVI) quelques composés cristallisés, qui ont la même composition que les chromotrisulfates, mais qu'il n'est pas possible d'identifier avec ceux-ci parce qu'ils sont insolubles.

Transformation des aluns de chrome en chromosulfates alcalins. — On remarquera que les chromosulfates alcalins sont isomères des aluns de chrome. Eh bien, il est facile de transformer les aluns de chrome *solides* en chromosulfates alcalins. Il suffit pour cela de les déshydrater partiellement par la chaleur.

Ainsi, si l'on veut transformer l'alun de potassium $Cr^2, 3SO^4, K^2SO^4, 24H^2O$ en chromosulfate de potassium, on maintient d'abord l'alun pulvérisé à 90° pendant quelques heures; dans ces conditions, il perd 12 molécules d'eau. On peut alors le chauffer à 110° sans qu'il fonde. On le maintient à cette température jusqu'à ce qu'il ne renferme plus que 4 molécules d'eau. On obtient ainsi un sel vert, qui est le chromosulfate de potassium $[Cr^2, 4SO^4]K^2, 4H^2O$. En effet, si l'on met ce composé au contact de l'eau froide, il commence à se dissoudre au bout d'une heure et sa dissolution est complète au bout de plusieurs heures. Cette dissolution, étendue, ne précipite pas par le chlorure de baryum; elle ne renferme donc pas de sulfate de potassium. Elle ne présente pas non plus les caractères d'un sel de chrome, mais elle précipite immédiatement par le chlorure de platine ou l'acide picrique; c'est donc un sel de potassium. Le sel *solide* ne renferme pas non plus de sulfate de potassium, car sans cela il céderait ce sulfate à l'eau pendant la première heure, ce qui n'a pas lieu. *L'alun de chrome solide déshydraté partiellement est donc du chromosulfate de potassium.*

On transforme de même l'alun de sodium et l'alun d'ammoniaque en chromosulfates :

$$[Cr^2, 4SO^4]Na^2, 10H^2O \quad \text{et} \quad [Cr^2, 4SO^4](AzH^4)^2, 5H^2O.$$

Ces deux chromosulfates sont verts et se dissolvent dans l'eau en quelques minutes.

IV. — Hydrate sulfochromique $[(SO^3)^4Cr^2O^2](OH)^2$.

J'ai dérivé du sulfate de chrome un autre composé doué de propriétés fort curieuses : c'est un acide du chrome à radical complexe, que j'appelle *hydrate sulfochromique* et qui présente cette particularité que tous ses sels, même les sels alcalins, sont insolubles. Voici comment ce composé se rattache au sulfate de chrome.

On vient de voir que le sulfate vert de chrome peut se combiner avec 1, 2 ou 3 molécules d'acide sulfurique et que l'on obtient ainsi trois acides à radical complexe : l'acide chromosulfurique $[Cr^2, 4SO^4]H^2$, l'acide chromodisulfurique $[Cr^2, 5SO^4]H^4$ et l'acide chromotrisulfurique $[Cr^2, 6SO^4]H^6$.

J'ai cherché à combiner le sulfate de chrome avec une quantité d'acide sulfurique supérieure à 3 molécules et *j'ai alors obtenu des composés nouveaux qui présentent des propriétés complètement différentes de celles des trois acides chromosulfuriques et des caractères qui n'ont été observés jusqu'ici chez aucun composé de chrome.*

Acides chromopolysulfuriques. — Voici dans quelles conditions se produisent ces composés. On évapore au bain-marie une solution renfermant 1 molécule de sulfate de chrome et 4, 5 ou 6 molécules d'acide sulfurique. On obtient ainsi comme résidu ultime de l'évaporation un liquide sirupeux *vert foncé*. On le maintient ensuite à l'étuve, à une température de 115°, pendant un jour ou deux (sous une faible épaisseur, dans une capsule plate). Le composé subit alors, *à cette température,* une modification profonde. Il se solidifie sous la forme d'une lame *transparente,* vitreuse, cassante, d'une couleur vert-bouteille beaucoup moins intense que la couleur du composé liquide. On a ainsi le composé $Cr^2, 3SO^4 + 4SO^4H^2$, ou $Cr^2, 3SO^4 + 5SO^4H^2$, ou $Cr^2, 3SO^4 + 6SO^4H^2$.

Si l'on dissout ce composé dans l'eau, on obtient une

liqueur très opaline ([1]), à peine colorée en vert jaunâtre, tandis qu'une dissolution de même titre moléculaire des acides chromosulfuriques est limpide et colorée en vert foncé. Les propriétés de cette dissolution sont d'ailleurs absolument différentes de celles que l'on observe chez les composés du sesquioxyde de chrome, en général, et chez les acides chromosulfuriques, en particulier.

1° En premier lieu, comme je l'ai dit, la coloration est complètement différente, et elle est très faible.

2° Cette dissolution même très étendue, abandonnée à elle-même en vase clos, se prend au bout de huit jours en une gelée transparente.

3° Si l'on porte à l'ébullition une dissolution récente, aussitôt qu'elle arrive à 100°, elle se coagule, puis se remplit de flocons verts.

4° De même, si l'on verse dans la dissolution, même étendue, un acide fort quelconque, mais concentré, chaque goutte d'acide détermine la formation de flocons gélatineux blanc verdâtre.

5° Enfin, la propriété la plus curieuse que présente cette dissolution, c'est qu'*elle précipite toutes les dissolutions des sels métalliques, même les dissolutions des sels de potassium, de sodium et d'ammonium.*

Toutes ces curieuses propriétés, qui n'ont été rencontrées chez aucun composé du chrome, n'existent à aucun degré dans le liquide sirupeux vert que l'on obtient comme résidu de l'évaporation, au bain-marie, du mélange du sulfate de chrome et d'acide sulfurique. La modification ne s'opère qu'à une température comprise entre 115° et 120°. Au-dessus de 120°, le composé commence à perdre de l'acide sulfurique.

Il résulte de là que, sous l'action d'une quantité d'acide sulfurique au moins égale à 4 molécules pour 1 molécule

---

([1]) Cette solution est identique comme aspect à celle que l'on obtient en dissolvant la liqueur d'absinthe dans l'eau.

du sulfate et à une température de 115°, ces deux corps s'unissent pour donner des composés d'une espèce tout à fait différente de celle que l'on obtient avec une quantité moindre d'acide sulfurique.

Action des sels métalliques sur ces acides. — Je ne chercherai pas à éclaircir la constitution de ces composés qui doit être fort complexe. Je n'ai en vue ici que l'étude d'un dérivé auquel ils donnent tous naissance, dérivé que j'ai appelé *hydrate sulfochromique*.

Ces différents composés se conduisant tous de même, qu'ils renferment 4, 5 ou 6 molécules d'acide sulfurique, je prendrai comme exemple le premier, que j'appellerai, pour ne rien préjuger sur sa constitution, *acide chromotétrasulfurique* et que j'écrirai $Cr^2, 3SO^4 + 4SO^4H^2$. Je me bornerai à étudier l'action des sels métalliques sur ce composé, action qui donne naissance aux sels de l'hydrate sulfochromique.

D'une manière générale, quand on verse dans la dissolution d'acide chromotétrasulfurique une dissolution d'un sel métallique quelconque, il se produit un précipité blanc verdâtre floconneux qui renferme du chrome, de l'acide sulfurique et le métal de la dissolution. Tous les métaux se conduisent de même. Je vais prendre comme exemple le cuivre. Si l'on verse dans une dissolution renfermant 1 molécule d'acide chromotétrasulfurique $Cr^2, 3SO^4 + 4SO^4H^2$, 1 molécule de chlorure cuivrique, ou une quantité plus grande, il se produit un précipité blanc verdâtre, *complètement insoluble*, qui renferme tout le chrome, c'est-à-dire 1 molécule Cr^2O^3, 4 molécules SO^3 et 1 atome de cuivre (1). Il semblerait donc

(1) Voici le résultat de l'analyse :

Cr^2O^3...... ..	1 molécule
SO^3...........	4^mol^,02
Cu............	1^at^, 04

Ces analyses sont fort délicates. Le précipité, étant gélatineux, exige des lavages prolongés qui, à la longue, commencent à l'altérer.

que l'on doive attribuer à ce précipité la composition $Cr^2, 3SO^4, SO^4Cu$, c'est-à-dire le considérer comme du chromosulfate de cuivre. Mais il n'en est rien, car, d'une part, le chromosulfate de cuivre est très soluble et, d'autre part, il est facile de démontrer expérimentalement que, *dans ce précipité, l'oxyde de cuivre n'est pas combiné avec l'acide sulfurique, mais avec l'oxyde de chrome.*

Pour cela il suffit de faire bouillir ce précipité, pendant quelques instants, avec la quantité de soude équivalente à l'acide sulfurique qu'il renferme $4SO^3$, c'est-à-dire $8NaOH$. Il se produit 4 molécules de sulfate de soude ([1]) et il reste un composé insoluble *vert* exempt d'acide sulfurique, qui renferme tout l'oxyde de cuivre et l'oxyde de chrome combinés, c'est-à-dire le chromite de cuivre Cr^2O^3, CuO.

Cette expérience démontre bien que l'oxyde de cuivre n'était pas combiné avec l'acide sulfurique, car, dans ce cas, l'oxyde de cuivre déplacé par la soude aurait immédiatement noirci à l'ébullition.

Ainsi, dans le précipité donné par un sel de cuivre dans la dissolution d'acide chromotétrasulfurique, l'oxyde de cuivre s'est combiné avec l'oxyde de chrome. On doit donc représenter ce précipité par la formule $(SO^3)^4Cr^2, O^3, CuO$. La réaction qui lui a donné naissance est la suivante :

$$[Cr^2O^3, 3SO^3 + 4SO^4H^2] + CuCl^2$$
$$= (SO^3)^4Cr^2O^3, CuO + 2HCl + 3SO^4H^2;$$

avec un sel de potassium la réaction est la même :

$$[Cr^2O^3, 3SO^3 + 4SO^4H^2] + 2KCl$$
$$= (SO^3)^4Cr^2O^3, K^2O + 2HCl + 3SO^4H^2.$$

([1]) Trouvé : $3^{mol}, 98$.

Il se produit un précipité blanc verdâtre qui a la composition $(SO^3)^4Cr^2O^3, K^2O$ (¹).

Il en est de même pour les autres métaux (²). Tous ces précipités, même ceux donnés par les sels alcalins, sont absolument insolubles.

On voit en outre que, dans toutes ces réactions, l'acide chromotétrasulfurique abandonne 3 molécules d'acide sulfurique, qui restent libres dans la liqueur.

L'acide chromopentasulfurique $Cr^2, 3SO^4 + 5SO^4H^2$ et l'acide chromohexasulfurique $Cr^2, 3SO^4 + 6SO^4H^2$ se conduisent exactement de la même manière. Les dissolutions de ces composés mises en présence d'une dissolution métallique, par exemple d'une dissolution de cuivre, donnent *le même précipité* $(SO^3)^4Cr^2O^3, CuO$ et abandonnent, le premier 4 molécules, le second 5 molécules d'acide sulfurique, qui restent libres dans la liqueur. La réaction est donc identique.

Il y aurait donc lieu de se demander si cet acide sulfurique, que nous trouvons libre dans la liqueur après l'action du sel de cuivre, n'était pas libre avant, en d'autres termes, si le simple fait de la dissolution de ces composés dans l'eau ne les dédouble pas en acide sulfurique libre et en un autre composé qui donne naissance aux précipités tels que $(SO^3)^4Cr^2O^3, CuO$ et $(SO^3)^4Cr^2O^3, K^2O$.

Mais c'est là une question un peu complexe et nous n'avons en vue ici que l'étude de ces précipités et du composé dont ils sont les sels. C'est cette étude que nous allons exposer.

(¹) Analyse du précipité :

Cr^2O^3....... ..	1 molécule
SO^3...........	$4^{mol},16$
K.............	$1^{at},97$

(²) Le bichlorure de mercure fait exception et ne donne pas de précipité.

Sulfochromites. — J'ai démontré expérimentalement que, dans ces précipités, l'oxyde métallique est combiné directement à l'oxyde de chrome, comme dans les chromites, et non avec l'acide sulfurique, de telle sorte qu'il convient de représenter ces composés par les formules $(SO^3)^4Cr^2O^3, CuO$ et $(SO^3)^4Cr^2O^3, K^2O$. Ces composés correspondent aux chromites Cr^2O^3, CuO et Cr^2O^3, K^2O. On peut les considérer comme des chromites à radical complexe. Je les appelle des *sulfochromites*.

On sait que les chromites sont les sels de l'hydrate chromique incomplet Cr^2O^3, H^2O ou $Cr^2O^2,(OH)^2$. On doit donc considérer les sulfochromites comme les sels de l'hydrate $(SO^3)^4Cr^2O^2(OH)^2$. Cet hydrate serait un véritable *acide du chrome*, acide bibasique à radical complexe, correspondant à l'hydrate chromique $Cr^2O^2(OH)^2$. Je l'appelle *hydrate sulfochromique*.

Ce n'est point là une simple hypothèse, car je suis parvenu à préparer cet hydrate et à en dériver directement ses sels, les sulfochromites.

Préparation et propriétés de l'hydrate sulfochromique. — L'acide chromotétrasulfurique *solide*

$$Cr^2(SO^4)^3,(SO^4H^2)^4,$$

maintenu à une température de 140°-150° jusqu'à ce qu'il ne change plus de poids, perd 3 molécules d'acide sulfurique. Le composé restant est une poudre grise. C'est l'hydrate sulfochromique $(SO^3)^4Cr^2O^2(OH)^2 + Aq$. En effet, il renferme pour 1 molécule Cr^2O^3 4 molécules SO^3 (1). De plus, il est soluble dans l'eau en donnant

(1) Ce fait que l'acide chromotétrasulfurique $Cr^2(SO^4)^3(SO^4H^2)^4$ perd à 140° 3 molécules SO^4H^2 montre bien combien la constitution de ce composé est différente de celle des trois acides chromosulfuriques, car l'acide chromotrisulfurique $Cr^2(SO^4)^3(SO^4H^2)^3$, qui ne renferme que 1 molécule SO^4H^2 en moins, chauffé même à 150°, conserve intégralement la totalité de son acide sulfurique.

une dissolution opaline vert jaunâtre, et cette dissolution a la propriété de précipiter toutes les solutions métalliques, par exemple la solution de cuivre, en donnant le précipité de sulfochromite de cuivre $(SO^3)^4 Cr^2O^3CuO$ [1] et la liqueur renferme une quantité d'acide libre équivalente à CuO.

Ce composé est, comme je l'ai déjà fait remarquer, un *acide du chrome,* acide bibasique, analogue à l'hydrate chromique $Cr^2O^2(OH)^2$ auquel correspondent les chromites. *Les sulfochromites sont des chromites à radical complexe.* Mais la présence dans la molécule d'hydrate chromique du radical oxygéné $(SO^3)^4$ a pour effet d'augmenter considérablement les propriétés acides de cet hydrate. L'hydrate chromique $Cr^2O^2(OH)^2$ est en effet un acide très faible. Les chromites alcalins, les seuls solubles, sont fort instables. Au contraire, l'hydrate sulfochromique $(SO^3)^4Cr^2O^2(OH)^2$ est un acide énergique, qui décompose tous les sulfates, et sa chaleur de neutralisation est très notablement supérieure à celle de l'acide sulfurique, comme cela résulte de la mesure suivante :

$$(SO^3)^4Cr^2O^2(OH)^2 \text{ diss.} + SO^4Na^2 \text{ diss.}$$
$$= (SO^3)^4Cr^2O^2(ONa)^2 \text{ précip.} + SO^4H^2 \text{ diss.} \ldots \quad +5^{Cal},1$$

La chaleur de neutralisation de l'hydrate sulfochromique par la soude dépasse donc de $5^{Cal},1$ celle de l'acide sulfurique.

On remarquera en outre que, tandis que l'hydrate $Cr^2O^2(OH)^2$ peut à volonté fixer des oxydes pour donner des chromites, ou fixer des acides pour donner des sels de chrome, c'est-à-dire est un hydrate indifférent, il n'en est pas de même de l'hydrate $(SO^3)^4Cr^2O^2(OH)^2$; il fixe les

(1) Analyse :

Cr^2O^3..........	1 molécule
SO^3............	$4^{mol},02$
Cu............	$1^{at},08$

oxydes avec une grande énergie, comme nous venons de le voir; mais il ne peut se combiner avec les acides, car, quand on verse dans sa dissolution un acide fort, on en précipite l'hydrate sulfochromique lui-même, sous forme d'une matière gélatineuse.

Ainsi donc, dans les sulfochromites, l'oxyde de chrome présente cette propriété curieuse, qui n'a encore été observée, je crois, chez aucun hydrate métallique, de fixer simultanément des groupes acides $(SO^3)^4$ et des groupes basiques comme CuO, K^2O, etc., comme cela a lieu pour les composés à fonction complexe, que l'on rencontre en Chimie organique.

Isomérie des sulfochromites et des chromosulfates. — Pour terminer l'étude de ce composé, je ferai remarquer que l'hydrate sulfochromique $(SO^3)^4Cr^2O^2(OH)^2$ est isomère de l'acide chromosulfurique $[Cr^2(SO^4)^4]H^2$; mais il en diffère profondément en ce que ses sels, les sulfochromites, sont absolument insolubles, tandis que les chromosulfates sont très solubles. Cette insolubilité des sulfochromites provient vraisemblablement de ce que, dans ces composés, l'oxyde métallique est combiné directement à l'oxyde de chrome, comme je l'ai montré.

On peut transformer les sulfochromites en leurs isomères, les chromosulfates. Un séjour prolongé au contact de l'eau bouillante les décompose complètement. L'acide sulfurique mis en liberté dissout l'oxyde de chrome et l'oxyde métallique. Si l'on évapore ensuite à siccité le mélange des deux sulfates, on obtient le chromosulfate, soluble dans l'eau et caractérisé par ce fait que sa dissolution ne précipite pas par le chlorure de baryum.

Chromites. — On peut aussi également transformer très facilement les sulfochromites en chromites, comme je l'ai fait voir pour le sulfochromite de cuivre. Il suffit de faire bouillir quelques instants le sulfochromite insoluble avec 8 molécules de soude, qui s'emparent des

4 molécules SO^3 que renferme le composé et laissent le chromite insoluble.

$$(SO^3)^4Cr^2O^3, CuO + 8NaOH = 4SO^4Na^2 + Cr^2O^3, CuO + 4H^2O.$$

V. — Résumé et conclusion.

Il résulte de cette étude que le sulfate chromique est susceptible d'éprouver de profondes modifications dans sa constitution et ses propriétés.

Je les résume brièvement.

En premier lieu, lorsqu'on chauffe à 100° la dissolution de sulfate violet de chrome, elle devient verte. Elle est alors constituée par un mélange d'acide sulfurique libre et d'un sel basique vert soluble $2Cr^2O^3, 5SO^3$ ou $Cr^4O(SO^4)^5$. Ce composé n'est pas un sel basique ordinaire, mais le sulfate d'une base à radical complexe $[Cr^4O(SO^4)^4](OH)^2$, l'hydrate de sulfochromyle, dans laquelle l'acide sulfurique qui existe dans le radical est dissimulé à ses réactifs ordinaires.

En second lieu, le sulfate violet de chrome $Cr^2, 3SO^4, 18H^2O$, maintenu à l'étuve à 90° jusqu'à ce qu'il ait atteint la composition $Cr^2, 3SO^4, 8H^2O$, se transforme ainsi en un isomère vert qui n'est ni un sulfate ni un sel de chrome, mais un composé d'une espèce particulière. On peut également obtenir ce composé par voie humide. Il correspond, par ses modes de production et ses propriétés, au chlorure et au bromure verts que j'ai étudiés antérieurement.

Sous cette forme, il possède une grande activité de combinaison; il peut s'unir directement avec 1, 2 ou 3 molécules d'acide sulfurique ou d'un sulfate métallique quelconque, pour donner toute la série des composés que j'ai appelés les *acides chromosulfuriques* et les *chromosulfates*.

Enfin, dans des conditions particulières, il peut s'unir avec de plus grandes quantités d'acide sulfurique, 4, 5

ou 6 molécules de cet acide, et donner ainsi des composés d'une constitution et de propriétés complètement différentes. Tandis que les trois acides chromosulfuriques ne sont pas décomposés par la chaleur et conservent la totalité de leur acide, même à 170°, ces composés nouveaux abandonnent à 140° l'acide sulfurique qu'ils ont fixé et n'en retiennent que 1 molécule pour donner le composé $[(SO^3)^4 Cr^2O^2](OH)^2$, hydrate sulfochromique, acide du chrome, dont tous les sels, les sulfochromites, sont insolubles et s'obtiennent en traitant la dissolution de cet hydrate par une dissolution métallique quelconque.

VI. — ÉTUDE CALORIMÉTRIQUE DES TRANSFORMATIONS DU SULFATE CHROMIQUE.

Il reste, pour terminer cette étude, à voir quels sont les phénomènes thermiques qui accompagnent les transformations du sulfate de chrome.

Chaleur de transformation de la dissolution de sulfate violet en la dissolution verte modifiée par la chaleur. — Pour mesurer la chaleur qui accompagne cette transformation, j'ai déterminé les quantités de chaleur dégagées par la solution violette et la solution verte, quand on les traite par un excès de soude suffisant pour redissoudre le précipité d'hydrate chromique formé,

$$[24 NaOH \text{ pour } Cr^2(OH)^6].$$

J'ai démontré antérieurement que, pourvu que l'on opère d'une façon identique dans les deux cas, l'état final est le même. Par conséquent, la différence de ces deux quantités de chaleur

$$88^{Cal},14 - 126^{Cal},05 = -37^{Cal},9$$

représente la chaleur absorbée par 2 molécules de sulfate violet dissous pour se transformer en dissolution verte,

c'est-à-dire en sulfate de sulfochromyle et acide sulfurique libre :

$2Cr^2(SO^4)^3$ violet dissous
$= Cr^4O(SO^4)^5$ vert dissous $+ SO^4H^2$ dissous... $-37^{Cal},9$

On voit que cette transformation du sulfate violet est accompagnée d'une absorption de chaleur considérable. Il n'est donc pas étonnant que la transformation inverse, c'est-à-dire le retour de la solution verte à la solution violette s'accomplisse spontanément.

Chaleur de transformation du sulfate violet en sulfate vert isomère. — Pour mesurer cette chaleur de transformation, j'ai d'abord mesuré la chaleur de transformation de la dissolution du sulfate vert en la dissolution verte modifiée par la chaleur. Cette mesure est facile, car ces deux dissolutions, quand on les traite par une quantité de soude équivalente, donnent lieu toutes les deux au même précipité d'hydrate $Cr^2O(OH)^4$. Par conséquent, l'état final étant le même, la différence des deux quantités de chaleur dégagées dans ces deux réactions

$$126^{Cal} - 117^{Cal},6 = + 8^{Cal},4$$

donne la quantité de chaleur dégagée quand on passe de la dissolution du sulfate vert à la dissolution verte modifiée par la chaleur :

$2Cr^2(SO^4)^3$ vert dissous
$= Cr^4O(SO^4)^5$ vert dissous $+ SO^4H^2$ dissous.... $+8^{Cal},4$

Comme, d'autre part, on vient de voir que la dissolution modifiée par la chaleur se transforme en une dissolution de sulfate violet en dégageant $+37^{Cal},9$, il en résulte que la dissolution du sulfate vert se transforme en la dissolution de son isomère, le sulfate violet, en dégageant

$$8^{Cal},4 + 37^{Cal},9 = 46^{Cal},3 = 2 + 23^{Cal},15$$

$Cr^2(SO^4)^3$ vert dissous
$= Cr^2(SO^4)^3$ violet dissous .... $+23^{Cal},15$

Cet énorme dégagement de chaleur rend compte de l'instabilité de la dissolution du sulfate vert.

On peut de même mesurer la chaleur de transformation du sulfate violet *solide* en sulfate vert solide. En effet, j'ai trouvé :

$$Cr^2(SO^4)^3, 16H^2O \text{ violet solide} + Aq = Cr^2(SO^4)^3 \text{ violet dissous} \ldots \quad +6^{Cal},2$$

$$Cr^2(SO^4)^3, 8H^2O \text{ vert solide} + Aq = Cr^2(SO^4)^3 \text{ vert dissous} \ldots \quad +13^{Cal},6$$

d'où l'on déduit facilement

$$Cr^2(SO^4)^3, 16H^2O \text{ violet solide} = Cr^2(SO^4)^3, 8H^2O \text{ vert solide} + 8H^2O \text{ liquide.} \quad -34^{Cal},5$$

et

$$Cr^2(SO^4)^3, 16H^2O \text{ violet solide} = Cr^2(SO^4)^3, 8H^2O \text{ vert solide} + 8H^2O \text{ solide.} \quad -23^{Cal},1$$

On voit donc que la transformation du sulfate violet en sulfate vert est accompagnée d'une absorption de chaleur, aussi bien à l'état solide qu'à l'état dissous.

Pour le chlorure et le bromure, j'avais trouvé un résultat différent. Tandis que la transformation du sel violet dissous en sel vert dissous est accompagnée d'une absorption de chaleur, la transformation du sel violet solide en sel vert solide est accompagnée, au contraire, d'un dégagement de chaleur. De sorte que, pour le chlorure et le bromure, la variété violette doit constituer la forme stable à l'état dissous, et la variété verte la forme stable à l'état solide. Pour le sulfate, on le voit, c'est la variété violette qui doit être la forme stable, aussi bien à l'état solide qu'à l'état dissous.

Tous ces résultats, prévus par la Thermochimie, sont confirmés par l'expérience.

RECHERCHES SUR QUELQUES ACIDES AROMATIQUES ET SUR L'ISOMÉRIE DANS LA SÉRIE AROMATIQUE;

PAR M. ŒCHSNER DE CONINCK.

Lorsqu'on lit les nombreux Mémoires consacrés à l'étude de certains isomères aromatiques, on est frappé de voir que les chimistes ont été, avant tout, préoccupés de fixer leur constitution, et qu'ils ont complètement négligé d'étudier leurs réactions qualitatives et leurs propriétés physiques, pourtant si importantes à connaître.

J'ai cherché, dans le présent Mémoire, à combler cette lacune, et, en comparant les solubilités de certains isomères aromatiques, dans différents véhicules, j'ai trouvé une relation nouvelle qui, si elle n'est pas encore générale, a du moins toutes les chances de le devenir, si l'on en juge par le grand nombre de faits acquis.

Ce Mémoire est divisé en quatre Parties : dans la première, j'étudie les réactions qualitatives des acides amidobenzoïques; dans la seconde et la troisième, je fais connaître et je compare leurs solubilités relatives dans un grand nombre de véhicules, puis j'aborde le problème, non encore étudié, de leur diagnose. La quatrième Partie est consacrée à l'étude comparée des acides nitro-benzoïques isomériques, étude qui mène aux mêmes conclusions générales que celle des acides amidés correspondants.

Je tiens à remercier ici M. Berthelot, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, qui a bien voulu présenter plusieurs Notes en mon nom sur ce sujet, à l'Institut, de 1892 à 1895.

I.

RÉACTIONS QUALITATIVES DES ACIDES AMIDO-BENZOÏQUES ISOMÉRIQUES.

J'ai d'abord étudié l'action des oxydes, puis celle des acides, enfin celle des sels.

Les trois isomères ont été toujours employés en quantités égales, ou très sensiblement égales, et mis en présence de proportions, égales aussi, de réactifs.

Chaux sodée. — On chauffe vivement l'acide *ortho*-amido-benzoïque avec un petit excès de chaux sodée pulvérisée : on observe que la masse se charbonne; au bout d'un instant, on cesse de chauffer, on laisse refroidir, puis on reprend par l'eau distillée, qui se colore en violet pâle. L'addition d'eau ordinaire provoque un trouble; l'addition d'acides minéraux détruit la matière colorante, tandis que les alcalis faibles l'avivent. L'addition d'une lessive de soude a produit, à plusieurs reprises, une belle fluorescence bleuâtre ([1]).

L'acide *méta*-amido-benzoïque, chauffé dans les mêmes conditions, a fourni une matière colorante dont la solution aqueuse était rouge brun par transparence, brun foncé par réflexion.

En diminuant la proportion de chaux sodée, j'ai obtenu une matière colorante *violacée*, soluble dans l'eau, avivée par les alcalis, détruite par les acides, mais dont la teinte était bien différente de celle produite avec l'acide *ortho*.

L'acide *para*-amido-benzoïque, traité dans des conditions semblables par la chaux sodée, n'a pas produit de matière colorante.

([1]) En chauffant assez longtemps et vivement l'isomère *ortho* avec un léger excès de chaux pure et anhydre, on forme une matière colorante violette, à peine soluble dans l'eau. Mais cette réaction n'est comparable ni comme vitesse, ni comme résultat final, avec celle de la chaux sodée.

Oxyde de cuivre. — Chauffés avec l'oxyde noir de cuivre pur, les acides *ortho* et *para*-amido-benzoïques n'ont rien donné, mais l'acide *méta* a fourni une matière colorante, soluble en rose pâle dans l'eau alcoolisée; la teinte rose n'a pas tardé à devenir plus foncée, puis a viré au jaune ambré.

Bioxyde de baryum. — Il suffit de chauffer un instant les trois acides isomériques avec du bioxyde de baryum, pour que la masse devienne incandescente. Après refroidissement, j'ai repris par l'eau alcoolisée; les acides *ortho* et *para* n'ont rien abandonné à ce véhicule, mais l'acide *méta* a laissé dissoudre une matière colorante d'un rouge grenat.

Bioxyde de manganèse. — Le bioxyde de manganèse, à chaud, provoque l'incandescence partielle des trois acides isomériques. Mais, si l'on chauffe modérément, et que l'on reprenne par l'eau alcoolisée, on n'obtient rien avec les acides *ortho* et *para*, tandis que l'acide *méta* fournit une solution colorée en violet pâle, à froid, en violet plus foncé à chaud; à la longue, la teinte passe au violet rosé, puis vire au jaune brun.

Les acides, comme les oxydes, anhydres ou hydratés, tantôt produisent des matières colorantes, tantôt n'en produisent pas, lorsqu'on les fait agir sur les trois isomères.

Acide chromique. — On verse une solution aqueuse faible d'acide chromique, dans trois tubes à essai d'égal diamètre, contenant des poids égaux des trois acides; avec l'acide *ortho,* le brunissement est instantané; avec l'acide *méta,* il est un peu moins rapide; avec l'acide *para,* il est sensiblement plus lent.

Si l'on emploie l'acide chromique solide, et si l'on chauffe, on observe bientôt l'incandescence totale de la masse, et la formation de sesquioxyde de chrome; il y a parfois une petite explosion.

Acide arsénique. — On emploie un excès des trois acides organiques, par rapport à l'acide minéral, et l'on chauffe progressivement.

Dans ces conditions, les trois isomères fournissent des matières colorantes violettes, solubles en rouge foncé ou violacé dans l'alcool concentré; il est intéressant de remarquer que, pour réussir cette réaction avec l'acide *para*, il faut chauffer un peu moins fortement que pour les deux autres isomères.

Acide azotique ordinaire. — L'acide *ortho*-amidobenzoïque se dissout, à chaud, en rouge grenat dans l'acide azotique ordinaire, puis la teinte vire rapidement au brun foncé; si, à la liqueur rouge grenat, on ajoute une certaine quantité d'eau distillée, on voit apparaître une teinte brun clair. Les deux isomères *méta* et *para* donnent des colorations semblables, mais on remarque que, vis-à-vis de l'acide nitrique, l'isomère *para* est le plus résistant; on vient de voir que je suis arrivé au même résultat avec l'acide chromique.

Acide azotique fumant. — L'acide *ortho*-amidobenzoïque est vivement attaqué à froid; la solution est brun rouge foncé. Si l'on ajoute de l'eau distillée, elle devient rouge franc par transparence, brun rouge par réflexion. Elle se trouble bientôt, par suite d'une précipitation partielle de l'acide organique.

L'acide *méta* est aussi vivement attaqué, avec formation d'une liqueur rouge; l'addition du même volume d'eau distillée donne une solution rouge orangé par transparence et par réflexion, mais il ne se produit aucun trouble dû à une précipitation partielle de l'isomère.

L'acide *para* résiste mieux que ses deux isomères; la liqueur est rouge foncé; l'addition du même volume d'eau distillée produit une liqueur jaune foncé par transparence et par réflexion; comme pour l'acide *méta*, on ne remarque aucun trouble dans la liqueur aqueuse.

Eau régale. — L'eau régale a été préparée en mélan-

geant volumes égaux d'acides nitrique et chlorhydrique.

L'acide *ortho*-amido-benzoïque se dissout à chaud en rouge vif dans l'eau régale; l'addition d'eau distillée le précipite en partie; si l'on chauffe alors, tout se redissout en rouge orangé.

L'acide *méta* se dissout partiellement à chaud, en jaune ambré d'abord, puis en rouge; il se dissout partiellement aussi, dans un excès d'eau régale, en rouge orangé. Si l'on étend avec la même quantité d'eau pure et qu'on fasse bouillir, tout se dissout en rouge orangé vif.

L'acide *para* est le plus résistant des trois isomères; il donne, à peu de chose près, les mêmes colorations que l'acide *méta*, mais si l'on ajoute le même volume d'eau distillée, et qu'on porte à l'ébullition, on n'observe qu'une dissolution partielle. A ce point de vue aussi, l'acide *para* se distingue donc nettement de ses deux isomères.

Acide chlorhydrique étendu. — L'acide *ortho*-amido-benzoïque, à l'ébullition, se dissout en violet pâle; l'addition d'eau distillée ne détruit pas la coloration.

L'acide *méta* ne fournit aucune coloration avec l'acide chlorhydrique étendu bouillant; il ne se dissout que *partiellement* dans un *très fort excès* d'acide, à l'ébullition, et se précipite peu à peu par le refroidissement.

L'acide *para* ne donne, dans les mêmes conditions, aucune coloration, mais il se dissout *totalement* dans un *assez fort excès* d'acide chlorhydrique bouillant; par le refroidissement, il se précipite rapidement.

Cette réaction est différentielle entre les trois acides isomériques.

Acide chlorhydrique fumant. — Au point de vue des solubilités, cette réaction est assez semblable à celle de l'acide chlorhydrique étendu; mais il est à remarquer que l'acide *ortho*-amido-benzoïque se dissout *sans coloration* dans l'acide concentré bouillant, tandis que l'acide étendu bouillant produit une coloration violette.

Acide sulfurique étendu

$(SO^4H^2 = 1 \text{ vol. } H^2O = 2 \text{ vol.})$.

— L'acide *ortho*-amido-benzoïque se dissout à l'ébullition en rose pâle; l'addition d'eau distillée affaiblit la coloration sans la détruire.

Dans les mêmes conditions, les acides *méta* et *para* ne donnent aucune réaction colorée; on observe seulement qu'à l'ébullition l'acide *méta* est notablement moins soluble que son isomère *para*.

Cette réaction est aussi différentielle entre les trois isomères.

Acide sulfurique concentré. — Les acides *méta* et *para*-amido-benzoïques montrent une assez grande résistance, lorsqu'on les chauffe avec l'acide sulfurique à 66° Baumé; il n'en est pas de même de l'isomère *ortho*, qui, dans ces conditions, est rapidement charbonné.

Un certain nombre de sels donnent aussi des réactions colorées lorsqu'on les mélange avec les acides amido-benzoïques et qu'on chauffe progressivement.

Azotite de potasse. — On chauffe l'acide *ortho*-amido-benzoïque avec un léger excès du sel pur; il se forme une matière colorante soluble en rouge grenat dans l'eau alcoolisée.

Dans les mêmes conditions, les acides *méta* et *para*-amido-benzoïques ont fourni des matières colorantes solubles en rouge dans l'alcool étendu, et dont la teinte par transparence rappelait celle de solutions aqueuses moyennement concentrées d'acide chromique.

Azotate d'ammoniaque. — Si l'on emploie un petit excès du sel pur et cristallisé, et que l'on chauffe progressivement jusqu'à fusion, on voit apparaître deux couches, l'une inférieure rouge clair, l'autre supérieure violette.

Emploie-t-on une plus faible proportion du sel, il se

forme une coloration tantôt rouge foncé, tantôt brune; on laisse refroidir un instant, puis on ajoute un peu d'eau; la liqueur se décolore, et, si l'on chauffe de nouveau, elle reprend sa coloration primitive.

Azotate d'urane. — On chauffe modérément les mélanges du sel et des trois isomères; avec l'acide *ortho*, on observe la formation dans le matras d'un sublimé rouge vif; l'eau alcoolisée se colore en jaune ambré.

Avec l'acide *méta*, le sublimé est brun, et l'eau alcoolisée se colore en rouge brun.

Avec l'acide *para*, production d'un sublimé orangé, l'eau alcoolisée se colore en jaune foncé.

Si l'on chauffe plus fortement les trois acides isomériques avec un excès de nitrate d'urane, la réaction est très vive; la masse fond, puis devient incandescente; en ce moment survient une explosion, et une masse poreuse, extrêmement légère, d'un gris verdâtre, est projetée en dehors du matras. Calcinée dans un creuset de platine, cette masse laisse comme résidu de l'oxyde vert d'uranium.

Chlorure de chaux. — Le sel employé est en pâte; j'ai chauffé légèrement un mélange à parties sensiblement égales de ce sel et de l'acide *ortho* : formation d'un magma violet foncé. Après refroidissement, j'ai repris par l'alcool concentré; la solution est rouge franc par transparence, rouge brun par réflexion. Au bout de quelque temps, apparition d'une belle fluorescence violette.

Avec l'acide *méta*, j'ai obtenu une matière colorante également soluble dans l'alcool fort; la liqueur était rouge solférino par transparence, rouge vif par réflexion. Je n'ai pas observé de fluorescence.

L'acide *para* fournit une solution alcoolique rouge foncé; je n'ai pas non plus remarqué de fluorescence avec cet isomère.

Chlorure de zinc. — J'ai préparé des mélanges à par-

ties égales du sel granulé et des trois isomères, et j'ai chauffé jusqu'à la température de fusion de ceux-ci.

L'acide *ortho* a donné une couleur ambrée; la masse se dissolvait en jaune intense dans l'alcool concentré et chaud.

Pour les mêmes conditions, l'acide *méta* a fourni une couleur violette très foncée; dans quelques expériences, j'ai observé des reflets verdâtres; en reprenant par l'alcool concentré et chaud, on obtenait des solutions tantôt brunes, tantôt ambrées.

L'acide *para* s'est comporté comme son isomère *méta*.

Chlorure stanneux. — Le chlorure était pur et cristallisé. Si l'on chauffe progressivement le mélange d'acide *ortho* et d'un très léger excès du sel, il fond en un liquide épais jaune ambré.

L'acide *méta* donne un liquide blanc jaunâtre; l'acide *para* un liquide jaune franc; l'eau et l'alcool ne dissolvent rien à froid; l'eau chaude devient d'un blanc laiteux.

Chlorure stannique. — On emploie un faible excès du perchlorure et l'on chauffe doucement; la réaction est très vive; on laisse refroidir, et l'on reprend par l'eau alcoolisée qui se colore en rouge solférino.

Dans les mêmes conditions, les deux isomères *méta* et *para* ne donnent pas de réaction.

Dans quelques expériences avec l'acide *méta*, et en chauffant plus vivement, j'ai obtenu un léger sublimé foncé, soluble en violet pâle dans l'alcool étendu et bouillant.

II.

COMPARAISON DES ISOMÈRES AMIDO-BENZOÏQUES.

J'ai comparé les trois isomères amido-benzoïques en comparant leurs solubilités dans plusieurs véhicules appropriés.

J'ai déterminé d'abord les coefficients de solubilité des trois isomères dans quelques acides minéraux et organiques; cette étude me semblait d'autant plus digne d'inté-

rêt que les acides amido-benzoïques possèdent une fonction basique.

J'appelle coefficient de solubilité, ou α, la quantité d'acide dissous, au bout de deux heures, dans 10^{cc} du solvant.

SOLUBILITÉ DANS LES HYDRACIDES.

1° *Acide chlorhydrique.*

Acides		
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +10°,9$	$t = +9°,7$	$t = +9°,2$
$\alpha = 0^{gr},929$	$0^{gr},283$	$0^{gr},980$

2° *Acide bromhydrique.*

Acides		
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +11°$	$t = +11°$	$t = +10°$
$\alpha = 0^{gr},1753$	$0^{gr},0504$	$0^{gr},0751$

3° *Acide iodhydrique* (acide légèrement coloré).

Acides		
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +10°,8$	$t = +10°,8$	$t = +10°,4$
$\alpha = 0^{gr},589$	$0^{gr},574$	$1^{gr},193$

SOLUBILITÉ DANS QUELQUES OXACIDES MINÉRAUX ET ORGANIQUES.

1° *Acide nitrique étendu.*

Acides		
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +8°,6$	$t = +9°,5$	$t = +8°$
$\alpha = 0^{gr},8775$	$0^{gr},1950$	$0^{gr},1484$

2° *Acide sulfurique étendu.*

Acides		
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +5°$	$t = +5°,6$	$t = +5°,8$
$\alpha = 0^{gr},380$	$0^{gr},336$	$0^{gr},382$

3° *Acide acétique très étendu.*

Acides		
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +7°,3$	$t = +12°,5$	$t = +10°$
$\alpha = 0^{gr},0370$	$0^{gr},0764$	$0^{gr},0454$

(Dans une autre expérience, on a trouvé pour l'isomère *ortho*, à $+10°$, $\alpha = 0^{gr},0370$, c'est-à-dire la même solubilité qu'à $+7°,3$.)

4° *Acide acétique cristallisable.*

Acides		
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +13°,6$	$t = +10°$	$t = +12°,5$
$\alpha = 0^{gr},8965$	$0^{gr},778$	$0^{gr},810$

SOLUBILITÉ DANS QUELQUES MILIEUX ALCALINS.

1° *Ammoniaque étendue.*

Acides		
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +12°,5$	$t = +11°,2$	$t = +11°,4$
$\alpha = 1^{gr},1557$ (1)	$1^{gr},3895$	$1^{gr},1486$

2° *Eau de chaux pure et étendue.*

Acides		
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +11°,8$	$t = +11°,6$	$t = +11°,8$
$\alpha = 0^{gr},079$	$0^{gr},082$	$0^{gr},076$

3° *Eau de baryte pure et concentrée.*

Acides		
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +13°,5$	$t = +11°,8$	$t = +12°,8$
$\alpha = 0^{gr},0060$ (2)	$0^{gr},2573$	$0^{gr},1842$

(1) Moyenne de quatre expériences.
(2) Moyenne de trois expériences.

Les résultats qui viennent d'être exposés différencient avec la plus grande netteté les trois acides amido-benzoïques isomériques; ils conduisent aussi à une remarque inattendue et que je crois digne d'être signalée :

Les isomères amido-benzoïques, si l'on considère les proportions dissoutes dans les véhicules employés, se ressemblent toujours deux à deux.

Dans l'acide chlorhydrique, par exemple, l'isomère *ortho* et l'isomère *para* présentent des solubilités assez sensiblement voisines; l'isomère *méta* est de beaucoup le plus soluble.

Dans l'acide bromhydrique, c'est l'isomère *ortho* qui possède la solubilité la plus élevée, les deux autres isomères étant, tous les deux, notablement moins solubles.

Dans l'acide iodhydrique, on observe que c'est l'isomère *para* le plus soluble.

L'examen des résultats fournis par les oxacides mène à des conclusions semblables.

Dans les milieux alcalins, par contre, les coefficients de solubilité se rapprochent beaucoup plus les uns des autres; il y a toutefois exception pour l'eau de baryte concentrée.

J'ai continué cette étude comparée, en expérimentant avec des dissolvants neutres qui avaient été tous, préalablement, essayés et purifiés très soigneusement (1).

---

(1) J'ai employé, pour ces déterminations, soit l'appareil qui a servi à M. Diacon dans ses recherches bien connues sur la solubilité des mélanges salins, soit des tubes à essai, à large diamètre et de dimensions bien égales. Les dosages ont été effectués par la méthode des liqueurs titrées, ou par des évaporations faites dans des vases à forme conique, de manière à éviter toute perte.

Ces évaporations étaient ordinairement spontanées; dans certains cas, elles étaient favorisées au moyen d'un dispositif spécial, permettant de faire arriver, à une petite distance de la surface liquide, un courant d'air lent, que l'on réglait avec le robinet d'une trompe à eau. Pour

1° *Ligroïne légère.*

Pour les températures comprises entre 0° et + 13°, la ligroïne employée, qui bouillait de 35° à 65°, et qui avait été rectifiée avec soin, n'a dissous aucune trace des trois acides amido-benzoïques.

2° *Benzine pure.*

Pour les températures comprises entre 0° et 11°,5, la benzine pure n'a pas dissous d'acide *métamido*-benzoïque; à + 12°,8, 10cc ont dissous 0gr,006 d'acide *para;* à + 11°,4, 10cc ont pris 0gr,0180 d'acide *ortho.*

3° *Sulfure de carbone.*

Acides		
ortho.	*méta.*	*para.*
t =+ 10°,9	t =+ 10°,8	t =+ 9°,5
α = 0gr,0200	0gr,0020	0gr,0010

4° *Éther acétique neutre.*

Acides		
ortho.	*méta.*	*para.*
t =+ 10°,0	t =+ 10°,8	t =+ 9°,5
α = 1gr,1690	0gr,1124	0gr,7048

---

les solutions aqueuses, les évaporations ont été conduites à une température qui n'a jamais dépassé 40°.

Pour effectuer les dosages dans l'ammoniaque, l'eau de chaux et de baryte (*voir* plus haut), j'ai évaporé lentement, dans quelques essais préliminaires, et me suis assuré par l'analyse que les résidus étaient constitués par des sels neutres ou par des sels acides. Un simple calcul faisait alors connaître les proportions de l'isomère dissous.

5° *Eau distillée.*

1° Acide *ortho.*

Températures.	α.
+ 13°,8	0gr,0350
+ 13,1	0,0345
+ 13,6	0,0352
+ 12,2	0,0340
+ 12,5	0,0340
+ 12,6	0,0341

2° Acide *méta.*

Températures.	α.
+ 13°,6	0gr,0560
+ 13,6	0,0570
+ 13,6	0,0573
+ 14,2	0,0580
+ 14,7	0,0584
+ 14,9	0,0590

3° Acide *para.*

Températures.	α.
+ 12°,3	0gr,0333
+ 12,7	0,0335
+ 12,8	0,0340
+ 12,5	0,0338

On voit, d'après ces seize déterminations, et bien qu'elles n'aient pas été effectuées à des températures rigoureusement semblables : 1° que l'acide *méta* est le plus soluble; 2° que les acides *ortho* et *para,* moins solubles, possèdent une solubilité à peu près égale dans l'eau distillée.

Ici encore, *les isomères amido-benzoïques se ressemblent deux à deux.*

Je citerai enfin les résultats obtenus avec l'éther et l'alcool purs, qui confirment la conclusion plus haut énoncée :

1° *Éther pur.*

Acides		
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +6°,8$	$t = +5°,6$	$t = +5°,8$
$\alpha = 1^{gr},6050$	$0^{gr},1810$	$0^{gr},8210$
$t = +2°,7$	$t = +2°,7$	$t = +2°,7$
$\alpha = 1^{gr},0840$	$0^{gr},1700$	$0^{gr},6414$

2° *Alcool pur à* 90°.

Acides		
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +3°,0$	$t = +3°,0$	$t = +3°,0$
$\alpha = 0^{gr},8130$	$0^{gr},1790$	$0^{gr},8400$
$t = +9°,6$	$t = +9°,6$	$t = +9°,6$
$\alpha = 1^{gr},0700$	$0^{gr},2200$	$1^{gr},1300$

III.

DIAGNOSE DES ISOMÈRES AMIDO-BENZOÏQUES.

J'ai trouvé un procédé simple de diagnose des acides amido-benzoïques, en étudiant l'action de la lumière solaire et de la lumière diffuse sur leurs solutions alcooliques et éthérées.

J'ai d'abord exposé au grand soleil les trois acides secs et pulvérulents; dans ces conditions, ils restent inaltérés; mais, si l'on humecte l'isomère *ortho* avec un peu d'alcool ou d'éther, il ne tarde pas à prendre une teinte brunâtre.

Les solutions alcooliques des trois acides ont été ensuite exposées au grand soleil et à la lumière diffuse. A la lumière solaire, la solution *ortho* a montré immédiatement une fluorescence d'un bleu vif, qui s'est maintenue pendant toute la durée de l'exposition. D'abord incolore, elle est devenue rouge brun par transparence. La solution *méta*, au bout du même temps, s'est colorée en rouge vif; une légère fluorescence bleue est apparue (1), *mais sans*

(1) Elle était due, sans aucun doute, à la présence de traces de l'isomère *ortho*.

se maintenir. La solution *para* était colorée en jaune clair; à la longue, la teinte a passé au jaune orangé : *aucune fluorescence.*

Solutions éthérées. — Après deux heures d'exposition au grand soleil, la solution *ortho* prend une teinte rouge orangé; cette teinte, peu stable, vire au bout de quelques jours au jaune pâle, parfois elle disparaît presque complètement.

La solution *méta,* dans les mêmes conditions, se colore en jaune clair, mais il est à remarquer que l'acide *méta* n'est que partiellement dissous, qu'*il s'est coloré en rouge brun dans les parties qui sont au contact de l'éther,* et qu'il s'est formé un enduit brun, le long du tube, qui est insoluble ou à peine soluble dans l'éther.

Dans la solution *para,* on observe la production, à la longue, d'un enduit jaunâtre assez épais; quant à l'éther, il est incolore ou à peine coloré en jaune pâle.

En lumière diffuse, la solution *ortho* devient peu à peu rouge brun; il y a formation d'un dépôt de même couleur sur les parois du tube; la solution *méta* devient jaune clair; une partie de l'acide *méta,* restée insoluble, *se colore en rouge brique au contact de l'éther, l'autre partie demeurant incolore.* La solution *para* ne subit aucune altération ([1]).

On peut donc distinguer les isomères amido-benzoïques, en préparant leurs solutions alcooliques ou éthérées, et en les exposant à la lumière solaire ou diffuse. La diagnose est possible, non pas seulement à cause des différentes colorations qui se révèlent, mais à cause du plus ou moins de stabilité au soleil des teintes produites, et sur-

---

([1]) La sensibilité des différentes solutions de l'acide *ortho*-amidobenzoïque, à la lumière solaire, est caractéristique : c'est ainsi que les solutions de cet acide dans l'acétone pure deviennent bientôt rouge Bordeaux; dans l'alcool méthylique, rouge grenat; dans le chloroforme, rouge solférino; dans l'acide bromhydrique étendu, violet améthyste.

tout en raison des vitesses très inégales avec lesquelles ces colorations se manifestent.

IV.

COMPARAISON DES ISOMÈRES NITRO-BENZOÏQUES.

J'ai comparé les acides nitro-benzoïques isomériques en suivant le même procédé que pour les acides amido-benzoïques ; voici les principaux résultats :

1° Solubilité dans l'*eau distillée*.

	Acides	
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +19°,8$	$t = +19°,8$	$t = +20°,4$
$x = $ 0gr,0680	0gr,0319	0gr,0035
0gr,0678	0gr,0312	0gr,0040
$t = +20°,5$	$t = +20°,5$	$t = +20°,5$
$\alpha = $ 0gr,0684	0gr,0320	0gr,0040
0gr,0686	0gr,0308	0gr,0044

2° *Eau alcoolisée* (alcool, 1 vol.; eau, 3 vol.).

	Acides	
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +11°,8$	$t = +15°,7$	$t = +14°,7$
$\alpha = $ 0gr,0640	0gr,0520	0gr,0055

3° *Éther ordinaire purifié.*

	Acides	
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +11°,0$	$t = +10°,2$	$t = +12°,5$
$\alpha = $ 2gr,1580	2gr,5175	0gr,2260

4° *Benzine rectifiée.*

	Acides	
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +10°,6$	$t = +11°,0$	$t = +12°,8$
$\alpha = $ 0gr,0294	0gr,0795	0gr,0017

5° *Sulfure de carbone rectifié.*

	Acides	
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +9°,4$	$t = +8°,5$	$t = +10°,3$
$\alpha = 0^{gr},0012$	$0^{gr},0100$	$0^{gr},0007$

6° *Ligroïne légère rectifiée.*

	Acides	
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +11°,8$	$t = +10°,6$	$t = +8°,0$
très faibles traces.	$\alpha = 0^{gr},0013$	insoluble.

7° *Chloroforme pur.*

	Acides	
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +11°,0$	$t = +10°,4$	$t = +10°,4$
$\alpha = 0^{gr},0455$	$0^{gr},5678$	$0^{gr},0066$

8° *Acide acétique étendu.*

	Acides	
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +10°,7$	$t = +9°,5$	$t = +9°,6$
$\alpha = 0^{gr},3270$	$0^{gr},3054$	$0^{gr},0156$

9° *Acide chlorhydrique étendu.*

	Acides	
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +8°,5$	$t = +10°,2$	$t = +9°,5$
$\alpha = \begin{cases} 0^{gr},0504 \\ 0^{gr},0500 \end{cases}$	$0^{gr},0300$ $0^{gr},0298$	$0^{gr},0047$ $0^{gr},0044$

10° *Acétone pure.*

	Acides	
ortho.	*méta.*	*para.*
$t = +9°,7$	$t = +9°,2$	$t = +10°,0$
$\alpha = \begin{cases} 4^{gr},1528 \\ 4^{gr},1486 \end{cases}$	$4^{gr},1540$ $4^{gr},1495$	$0^{gr},4550$ $0^{gr},4536$

11° *Alcool méthylique pur.*

	Acides		
	ortho.	*méta.*	*para.*
	$t = +10°,3$	$t = +10°,5$	$t = +9°,6$
$\alpha =$	4gr,2780	4gr,7400	0gr,1645
	4gr,2670	4gr,7280	0gr,1626

12° *Alcool éthylique pur à* 90°.

	Acides		
	ortho.	*méta.*	*para.*
	$t = +10°,8$	$t = +11°,7$	$t = +9°,9$
$\alpha =$	2gr,8400	3gr,3200	0gr,0906
	2gr,7940	3gr,3070	0gr,0900

Si l'on compare ces nombres, il est aisé de voir que, dans la série des acides nitro-benzoïques, *les isomères se ressemblent deux à deux.*

En étudiant un certain nombre de réactions qualitatives des acides nitro-benzoïques, je suis également arrivé au même résultat général.

J'ai constaté, en outre, qu'il était possible de réaliser la diagnose des acides nitro-benzoïques ([1]).

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Les faits renfermés dans ce Mémoire montrent :

1° Que, dans la série des acides amido et nitro-benzoïques, *les isomères se ressemblent indifféremment deux à deux,* soit que l'on compare leurs solubilités dans différents véhicules, soit que l'on étudie leurs réactions qualitatives.

Cette loi, fondée sur des réactions d'ordre physique et d'ordre chimique, paraît être susceptible de généralisa-

([1]) *Voir,* pour plus de détails, les *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences,* t. CXVII, p. 119; 1893, et t. CXVIII, p. 1104, 1105, 1207 et 1208; 1894.

tion ; il est nécessaire d'étudier d'autres groupes d'isomères pour qu'elle soit définitivement établie.

2° Que la diagnose des acides amido et nitro-benzoïques est réalisable, entre ces deux groupes d'acides, de même qu'entre les isomères d'un seul de ces groupes [1].

ÉTUDE SUR LES MÉTAUX QUI COMPOSENT LES OBJETS DE CUIVRE, DE BRONZE, D'ÉTAIN, D'OR ET D'ARGENT, DÉCOUVERTS PAR M. DE MORGAN DANS LES FOUILLES DE DAHCHOUR, OU PROVENANT DU MUSÉE DE GIZÈH ;

PAR M. BERTHELOT.

Cette étude comprend les Chapitres suivants :

1° Remarques générales sur la nature et l'origine des métaux employés par les anciens Égyptiens, et spécialement sur le cuivre, l'étain, l'or et l'argent, qu'ils mettaient en œuvre ;

2° Sur l'altération lente des objets de cuivre, au sein de la terre et dans les Musées ;

3° Sur l'altération lente des objets d'argent au sein de la terre ;

4° Efflorescences recueillies sur les grès tendres, dans les galeries creusées au temps de la XIIe dynastie, à Dahchour ;

5° Analyse des objets de cuivre, d'étain et de bronze, provenant des fouilles de Dahchour et autres ;

6° Analyse des objets d'or et d'argent, provenant des fouilles de Dahchour.

[1] Ces recherches ont été effectuées dans mon service de l'Institut de Chimie de l'Université de Montpellier.

I. — Remarques générales sur la nature et l'origine des métaux employés par les anciens Égyptiens, et spécialement sur le cuivre, l'étain, l'or et l'argent qu'ils mettaient en œuvre.

La question de l'origine des métaux joue un rôle essentiel dans l'histoire de la civilisation ; mais elle ne peut être résolue que par l'analyse de nombreux objets, de date et d'origine certaines. Je n'ai pas l'intention de parler ici du fer, sur lequel je n'ai pas fait jusqu'ici de recherches personnelles. Mais je me suis beaucoup occupé du cuivre, de l'étain et du bronze, depuis dix ans et plus, et la présente étude comprend, en outre, divers objets d'or et d'argent, découverts par M. de Morgan, et dont il m'a confié l'analyse. C'est ce qui m'autorise à présenter ici quelques vues générales sur les problèmes soulevés par mes propres recherches : je m'y renfermerai, pour ne pas embrasser un domaine trop étendu et, dans certaines parties, trop obscur. Il s'agit surtout des données fournies par l'analyse pour la provenance des métaux que je viens de nommer, ainsi que pour la connaissance des procédés suivis dans leur fabrication.

Je traiterai d'abord du cuivre, de l'étain et du bronze formé par leur alliage.

Le cuivre peut être obtenu par le traitement du cuivre natif, comme on l'observe avec les minerais du Lac Supérieur, dans l'Amérique du Nord. Mais le plus ordinairement on le prépare, soit par la réduction de ses minerais oxygénés (oxydes, carbonates, etc.), soit par le grillage de ses sulfures simples ou complexes, combiné avec l'emploi des agents réducteurs. Quels étaient les procédés suivis dans l'ancienne Égypte? Pour le savoir, il faudrait connaître les minerais exploités à cette époque, et spécialement ceux du Sinaï, si importants à l'époque des premières dynasties. Les mines existent encore, ainsi que les traces

des anciennes exploitations, et leur examen, ainsi que celui des inscriptions que l'on doit y trouver, jettera sur ces questions une vive lumière. On y retrouvera sans doute les anciens minerais, et peut-être les restes des fourneaux antiques, ou tout au moins les scories qu'ils ont dû laisser. Jusqu'à ce qu'on ait recueilli ces documents et analysé ces minerais et ces scories, il convient de demeurer sur la réserve. Le seul fait essentiel à cet égard, résultant des analyses que je vais présenter, c'est l'existence, dans certains échantillons, d'une dose d'arsenic très notable, lequel accuse la mise en œuvre de certains minerais déterminés.

Jusqu'ici je n'ai parlé que du cuivre pur. Mais l'existence du bronze parmi les objets analysés soulève des problèmes particulièrement intéressants. En effet, le bronze implique l'emploi de l'étain. Or, les gîtes de l'étain étaient rares et fort éloignés des centres des anciens empires, tels que ceux de l'Égypte et de la Chaldée. La présence de l'étain et de ses alliages, surtout à l'état d'alliages riches en ce métal et d'un usage courant, soulève dès lors des problèmes capitaux, relatifs aux anciennes navigations depuis l'Indo-Chine, ou les Iles Britanniques, et aux routes de commerce des temps préhistoriques. Par là même, l'existence d'un âge de cuivre pur, ayant précédé l'âge du bronze, a été soulevée et rendue fort probable.

L'analyse chimique joue ici un rôle d'autant plus essentiel, que les bronzes pauvres en étain sont rouges comme le cuivre, et que les bronzes, même riches en étain, à la suite d'une altération prolongée au sein de la terre, revêtent le même aspect que le cuivre pur, placé dans les mêmes conditions, en raison de la formation de sous-oxydes de cuivre : tel est, par exemple, un anneau dont je vais présenter l'analyse et qui renferme 8 centièmes d'étain et 8 centièmes de cuivre; le tout s'étant fortement oxydé, par suite de l'action du temps, offre

maintenant la même teinte et le même aspect qu'un vase de cuivre pur, trouvé au voisinage. Aussi les conservateurs des Musées ont-ils souvent confondu tous ces objets sous une même dénomination ; par une habitude traditionnelle, ils ont désigné sous le nom de *bronzes*, à la fois les alliages et les objets de cuivre pur ; désignation qui a jeté la plus grande confusion dans nos études.

Cette confusion ne fait d'ailleurs que reproduire celle qui existait chez les Anciens entre les matières constitutives des métaux désignés sous les noms de χαλκός, d'*æs*, d'airain, etc.

Le mot *cuivre*, employé aujourd'hui par l'industrie dans un sens aussi compréhensif, serait préférable au mot *bronze*, dont le sens est plus limité.

Malheureusement l'emploi des dénominations rigoureusement définies par la Chimie ne s'est pas encore vulgarisé chez les historiens et les archéologues ; ainsi que le montre l'emploi absolument erroné qu'ils continuent à faire de certains mots, tels que le mot moderne *nitre* ou salpêtre, sel inconnu de l'antiquité, au lieu de la dénomination ancienne de *natron*, qui désignait le sulfate ou carbonate de soude ; tel encore le mot de *sel ammoniac*, qui désignait dans l'antiquité un sel fixe, tout à fait différent du chlorhydrate d'ammoniaque des chimistes d'aujourd'hui ; le mot d'*azur*, au moyen âge, qui désignait à l'époque arabe le cinabre, couleur rouge, et que les lecteurs des livres de cette époque traduisent à tort par couleur bleue ; et beaucoup d'autres.

L'or et l'argent soulèvent des problèmes analogues, et particulièrement celui de leur alliage naturel, l'Electrum, qui se trouve à l'état natif, et qui a été regardé jusqu'au VIe siècle de notre ère comme un métal particulier ; il a même été employé à la fabrication des monnaies en Asie Mineure jusque vers le temps d'Alexandre le Grand. Il portait chez les Égyptiens le nom d'*asem* (voir mes *Ori-*

gines de l'Alchimie, p. 215); nom qui désignait également à l'époque gréco-égyptienne des alliages destinés à imiter l'or et l'argent et formés des métaux les plus divers (*Introduction à la Chimie des Anciens*, p. 62). Or, les objets égyptiens désignés dans les Musées comme constitués par de l'or doivent renfermer souvent une certaine dose d'argent, dont la présence a été méconnue : du moins j'en ai trouvé dans tous les objets provenant des fouilles de Dahchour, comme si les Égyptiens n'eussent pas su, à cette époque reculée, préparer l'or absolument pur. Leur argent, au contraire, ne renferme pas d'or en proportion sensible, mais toujours un peu de cuivre, probablement ajouté à dessein. Quant à l'arsenic, qui joue un si grand rôle dans les manipulations alchimiques de l'époque gréco-égyptienne, et dans les soudures d'orfèvres jusqu'à notre temps, je n'en ai pas rencontré trace dans les objets d'or et d'argent que j'ai analysés.

Quoi qu'il en soit, il convient de multiplier les analyses des objets dont la date est connue d'une manière certaine, ou du moins approchée. C'est un travail auquel je me livre depuis plusieurs années [1], ainsi que plusieurs savants d'autres pays, parmi lesquels je suis heureux de citer M. Chantre, de Lyon; M. G. Bapst; M. Virchow, de Berlin; M. Much (*Die Kupferzeit in Europa*), de Vienne; M. Flinders Petrie, en Angleterre; M. J.-H.

---

[1] J'ai réuni dans les Ouvrages suivants les publications que j'ai faites, à diverses époques, sur le bronze :

INTRODUCTION A LA CHIMIE DES ANCIENS, 1889. — *Sur quelques métaux et minéraux provenant de l'ancienne Chaldée*, p. 219. — *Sur l'étain*, p. 250. — *Sur l'airain*, p. 230. — *Sur le plomb*, p. 264. — *Sur le nom du bronze*, p. 275.

LA CHIMIE AU MOYEN AGE, t. I, ESSAI SUR LA TRANSMISSION DE LA SCIENCE ANTIQUE, 1893. — *Sur l'origine du nom du bronze*, p. 356. — *Sur les âges du cuivre et du bronze et sur le sceptre de Pépi Ier, roi d'Égypte*, p. 359. — *Sur les noms de l'étain*, p. 367. — *Sur quelques objets de cuivre provenant des fouilles de M. de Sarzec en Chaldée*, p. 391.

Gladstone, qui s'occupe avec tant de zèle de l'analyse des métaux antiques du British Museum, etc.

Avant d'exposer les résultats de mes analyses, il me paraît utile de signaler quelques expériences et observations, relatives à l'altération des objets de cuivre et d'argent, conservés sous terre, observations indispensables pour l'intelligence des analyses elles-mêmes.

II. — Sur l'altération lente des objets de cuivre au sein de la terre et dans les Musées.

Les objets en cuivre que l'on trouve ensevelis au sein de la terre et en contact avec elle depuis plusieurs siècles sont recouverts d'une patine verdâtre et d'une couche terreuse analogue, d'épaisseur variable. Le métal lui-même est transformé plus ou moins profondément en oxyde cuivreux. Si l'on enlève la patine, elle ne tarde pas à se reproduire, c'est-à-dire que le métal se couvre d'efflorescence; dans tous les cas, il se désagrège lentement, au contact de l'atmosphère de nos climats. Ce sont là des faits bien connus des conservateurs des Musées et des archéologues, qui désignent sous le nom de *métaux malades* les échantillons atteints par ce genre d'altération.

Peut-être ne sera-t-il pas inutile d'en exposer ici le mécanisme, tel qu'il résulte des expériences spéciales que j'ai faites pour l'approfondir.

L'analyse montre que la couche superficielle verdâtre, que je viens de signaler, est constituée en grande partie par de l'atakamite, oxychlorure cuivrique qui répond à la formule

$$3\,CuO,\ CuCl^2,\ 4H^2O.$$

On y trouve aussi des traces de sels de soude.

Or l'altération observée est produite par l'action des sels contenus dans les eaux saumâtres, qui imprègnent le sol, particulièrement du chlorure de sodium. Il suffit,

en effet, de déposer quelques gouttes d'eau salée sur une lame de cuivre pour en déterminer l'attaque, même à froid, avec formation d'oxychlorure cuivrique. Il est bien entendu d'ailleurs que cette attaque n'est pas due à une substitution directe du cuivre au sodium, substitution impossible dans ces conditions, d'après les principes thermochimiques. Mais elle résulte de l'action de l'oxygène de l'air et de l'acide carbonique, agissant simultanément sur le cuivre et sur le chlorure de sodium, avec le concours de l'humidité, le tout conformément à l'ensemble des deux équations suivantes :

(1) $$4\,Cu + 4\,O = 4\,CuO,$$

(2) $$4\,CuO + 2\,NaCl + CO^2 + 4\,H^2O$$
$$= 3\,CuO,\ CuCl,\ 4\,H^2O + CO^2Na^2.$$

La réaction (2) est exothermique, comme le montre un calcul facile à répéter : c'est la chaleur propre de formation de l'oxychlorure ($+\ 23^{Cal},0$) qui détermine le phénomène, en admettant, conformément à l'expérience, la présence ou la formation d'un excès d'oxyde de cuivre, par rapport aux autres composants.

La transformation continue qui amène peu à peu la masse métallique à l'état d'oxychlorure, sous l'influence des eaux saumâtres renouvelées à diverses reprises, ou agissant en grandes masses, est dès lors facile à comprendre.

Mais il reste à rendre compte de la désagrégation spontanée du métal, après qu'il a été extrait de la terre et placé dans un Musée. Or cette désagrégation s'accomplit sous l'influence de la petite quantité de chlorure de sodium, qui demeure confinée dans la matière. J'ai reconnu que le mécanisme qui y préside est le suivant.

Une première dose d'oxychlorure cuivrique ayant été formée par les réactions précédentes, et les sels solubles correspondants écartés par des influences capillaires, admettons qu'une nouvelle proportion de chlorure de

sodium dissous arrive en contact à la fois avec cet oxychlorure et le cuivre métallique : il se formera aussitôt, par une réaction lente, mais facile à reproduire dans un flacon de laboratoire, un chlorure double cuivreux et sodique. Le surplus du bioxyde de cuivre est ramené à l'état d'oxyde cuivreux, qui tombe au fond du flacon, ainsi qu'on l'observe dans le cas d'une expérience directe

$$3CuO, CuCl^2, 4H^2O + 4Cu + 2NaCl = Cu^2Cl^2, 2NaCl + 3Cu^2O + 4H^2O;$$

cependant la solution du chloruré double, subissant le contact de l'air qui pénètre la masse, se suroxyde à son tour, comme il est aisé de le vérifier avec cette solution prise isolément ; et elle reproduit du chlorure de sodium, de l'atakamite et du chlorure cuivrique,

$$3Cu^2Cl^2 + 3O + 4H^2O = 3CuO, CuCl^2, 4H^2O + 2CuCl^2.$$

Le chlorure cuivrique excédant, s'il se trouve au contact de l'air et du cuivre, ou bien du protoxyde de cuivre, passe également à l'état d'oxychlorure

$$CuCl^2 + 3Cu + 3O + 4H^2O = 3CuO, CuCl^2, 4H^2O.$$

Nous sommes donc revenu au point de départ, c'est-à-dire en présence du chlorure de sodium et de l'atakamite initiaux ; tandis qu'une proportion de cuivre métallique, égale à celle qui était à l'état de bioxyde dans l'atakamite, a passé à l'état de protoxyde, en s'unissant à l'oxygène atmosphérique.

Toutes ces réactions sont d'ailleurs exothermiques, ainsi qu'il est facile de le calculer, et leur réalité se constate, je le répète, par des expériences directes.

C'est ce cycle de réactions, indéfiniment reproduit, sous l'influence de l'oxygène et de l'humidité, qui détruit le cuivre métallique enseveli dans les terrains humides et même conservé dans nos Musées.

La surface du métal une fois attaquée et une trace de

chlorure de sodium introduite dans son épaisseur, l'attaque se poursuit lentement, en développant du protoxyde; elle détermine de proche en proche l'oxydation et le gonflement du métal oxydé, et par suite sa désagrégation jusqu'au cœur même de la masse.

III. — Sur l'altération lente des objets d'argent au sein de la terre.

L'examen des objets d'argent du trésor de Dahchoûr, communiqués par M. de Morgan, et celui de vases provenant des fouilles de M. de Sarzec, communiqués par M. Heuzey, montrent que ces objets ont subi une altération plus ou moins profonde : leur surface a perdu son éclat et est changée en chlorure d'argent.

Cette altération est due également à la présence des chlorures dans le sol, spécialement à l'action du chlorure de sodium dissous, agissant avec le concours de l'oxygène et de l'acide carbonique de l'air.

On peut constater aisément la réaction de ces agents sur l'argent, en abandonnant un objet d'argent, dans une salière, au sein d'une atmosphère humide. L'argent se dépolit, s'altère et se désagrège lentement, par suite de la formation d'un chlorure double d'argent et de sodium, et du carbonate de soude

$$2\,Ag + O + (n+2)\,NaCl + CO^2 = 2\,AgCl,\, n\,NaCl + CO^3Na^2.$$

Ce chlorure double peut être dissous, en certaine proportion, dans une solution saturée de chlorure de sodium; or cette solution, introduite dans un flacon avec des lames minces d'argent métallique, en détermine l'altération superficielle au bout de quelques mois, avec formation d'un enduit violacé.

Mais ces réactions, à l'opposé de celles qui s'exercent sur le cuivre, ne se renouvellent pas; à moins que l'on n'opère

en présence de masses considérables d'eau salée, susceptibles de dissoudre le chlorure double. Cette circonstance étant réalisée dans la mer, les objets d'argent y disparaissent à la longue. Dans les Musées, l'altération demeure proportionnelle à la dose de chlorure de sodium, inclus dans l'objet, c'est-à-dire minime. Au contraire, au sein des eaux saumâtres ou d'un terrain qui en est imprégné, le renouvellement lent des liquides peut amener une altération plus ou moins profonde de l'objet. Il arrive même, ainsi que je l'ai observé sur un grand vase provenant de la Mésopotamie et confié à mon examen par M. Heuzey, il arrive qu'il se forme dans certains cas un sous-chlorure d'argent, très stable et imprégné dans la masse : dans cet état il résiste à l'action dissolvante de l'ammoniaque, ainsi qu'à celle du cyanure de potassium.

IV. — Efflorescences recueillies sur les grès tendres, dans les galeries creusées au temps de la XIIe dynastie, a Dahchour.

Ces efflorescences m'ont été envoyées par M. de Morgan. Ce sont des aiguilles soyeuses, très fines, longues de 10cm et plus, et qui rappellent l'amiante. J'avais pensé d'abord au sulfate de soude, qui s'effleurit si aisément à la surface de certains sols en Égypte : mais ce sel ne tarde pas à perdre son éclat au contact de l'air, ce que ne fait pas le corps précédent. J'avais pensé aussi aux stalactites du carbonate de chaux. En réalité, l'analyse a montré que c'était là du sulfate de chaux pur, avec son eau d'hydratation. On connaît les apparences multiples de ce sel; mais il y aurait lieu d'examiner si la roche qui l'a fourni n'est pas elle-même riche en sulfate de chaux.

V. — Analyse des objets de cuivre, d'étain et de bronze provenant des fouilles de Dahchour et du Musée de Gizèh.

Les objets nouveaux que je vais étudier m'ont été adressés par M. de Morgan, directeur général du service des

antiquités en Égypte. La plupart proviennent de la nécropole de Dahchour, près du site de l'ancienne Memphis, et ils ont été trouvés devant M. de Morgan lui-même. Ils comprennent, d'après les indications fournies par ce savant :

1° Des fragments d'un vase de cuivre, provenant d'un mastaba, postérieur au temps du roi Snéfrou, et qui paraît avoir été construit au temps de la ve dynastie.

2° Un anneau trouvé dans le même puits, de date incertaine.

3° Un fragment de vase de la vi^e dynastie.

4° Un miroir d'Ament, xie dynastie.

5° Un fragment de bracelet du trésor de Dahchour, xiie dynastie.

6° Un crochet de bronze, xiie dynastie.

7° Un clou de bronze, provenant de la statue du roi Hor-Fou-Ab-Ra, xiie dynastie.

8° Un outil de fondation du temple de Deir-el-Bahari, au temps de Thotmès III, xviiie dynastie.

9° Une bague provenant de Danaqla, xixe dynastie.

10° Une autre bague de Danaqla, avec sceau, xixe dynastie.

11° Un vase datant de l'époque des xviiie-xxe dynasties.

12° Une pointe de flèche d'Abydos, xxe dynastie.

13° Tablettes de fondation du temple de Tanis, xxie dynastie.

14° Socle de statue de Chechanq, xxiie dynastie.

15° Pointe de flèche, époque incertaine.

16° Miroir, époque incertaine.

Entrons dans quelques détails sur ces objets et sur leur analyse. Les objets ont été rangés, dans cette description, par ordre chronologique.

1° *Fragment d'un vase de cuivre.*

Ce vase a été trouvé dans un mastaba de la nécropole de Dahchour, près du site de l'ancienne Memphis.

D'après une lettre de M. de Morgan, le vase de cuivre avait été écrasé dans un angle de la chambre funéraire et il a été retiré des décombres dans des conditions telles qu'il est impossible de douter de son antiquité reculée. En effet, le groupe des mastaba, d'après les observations faites jusqu'à ce jour, appartient à une époque voisine du roi Snéfrou, et qui paraît répondre à la IVe ou V^e dynastie.

Ce vase se présente en fragments de quelques centimètres carrés. Le métal est profondément altéré et imprégné d'oxychlorure, produit sans doute par l'action prolongée des eaux saumâtres. La couche métallique, épaisse de 1^{mm},5 à 2^{mm}, forme un noyau revêtu par un enduit verdâtre. La couche métallique elle-même offre sur la tranche, à la surface, deux, trois et jusqu'à cinq lignes parallèles, suivant les places; ces lignes étant accusées par les produits oxychlorurés qui en garnissent les intervalles; comme si le vase avait été obtenu en superposant plusieurs feuilles métalliques distinctes. Toutefois il me paraît plus probable que cette apparence résulte des refoulements locaux et variables d'une feuille unique, soumise au battage du marteau : le vase conserve ainsi quelque trace des procédés suivis dans sa fabrication.

Voici les résultats fournis par l'analyse :

Cuivre	71,9
Chlore (à l'état d'atakamite)	6,2
Oxygène correspondant à l'état de bioxyde (dans les oxychlorures)	4,2
Oxygène à l'état de protoxyde (dans la masse principale)	6,1
Eau de l'atakamite	6,3
Soufre (en partie à l'état de sulfure de cuivre, en partie de sulfate de chaux)	0,15
Silice et matières fixes insolubles	0,85
	95,7
Arsenic (dose notable dans le métal), acide carbonique, chaux, sels alcalins, eau, trace de matière organique (dans la patine)	4,3
	100,00

Ni étain, ni plomb, ni antimoine, ni zinc, ni fer, en proportion sensible.

Cette matière étant chauffée au rouge, au sein d'un long tube de verre dur, a perdu 8,4 centièmes de son poids (eau, acide carbonique, traces de chlorure cuivreux et d'acide chlorhydrique, matières organiques).

Les produits volatilisés dans ces conditions renferment Cl = 1,83 centièmes.

En continuant à chauffer dans un courant d'hydrogène consécutif, la perte s'est accrue de 17,8 centièmes : soit en tout 26,2.

La seconde perte comprend l'eau, répondant à l'oxygène des oxydes de cuivre, et le chlore de l'atakamite $3CuO, CuCl^2, 4H^2O$. En outre, il se volatilise un peu de cuivre, sous la forme de protochlorure, lequel se réduit et forme une couche miroitante de métal à la surface intérieure du tube de verre; le poids en est d'ailleurs minime. Les matières volatilisées ainsi dans l'hydrogène contenaient Cl = 4,34 centièmes.

Le poids de l'atakamite se déduit du poids total du chlore : 6,17 centièmes, et il fournit ensuite, par le calcul, les nombres relatifs à l'eau de l'atakamite et au bioxyde de cuivre. Enfin la perte de poids dans l'hydrogène, après qu'on en a déduit le poids du chlore de l'acide chlorhydrique, et le poids de l'oxygène répondant au bioxyde, permet de calculer le poids de l'oxygène qui répondait au protoxyde de cuivre.

Développons cette évaluation.

L'atakamite renfermait, d'après le calcul précédent :

Cu = 22,1 centièmes.

Il reste donc 49,8 centièmes de cuivre en dehors de ce minéral.

Mais l'oxygène combiné à ce cuivre, calculé d'après les analyses, serait égal à 6,17 centièmes. Or, le protoxyde en exigerait 6,2 : ce qui montre que la totalité du cuivre

(en dehors de l'atakamite) est bien réellement à l'état de protoxyde.

Enfin, d'après ces calculs, la perte dans l'hydrogène devrait être égale à 16,5 centièmes, au lieu de 17,8 centièmes qui ont été trouvés. Ce faible écart est dû en majeure partie au cuivre volatilisé.

On voit que le métal est ici entièrement oxydé : soit que l'oxygène ait été fixé par une réaction prolongée, produite pendant la conservation des vases, soit que le métal primitif ait déjà été mélangé d'oxyde, lors de sa fabrication, comme M. Gladstone l'a supposé pour des échantillons analogues. Mais cette hypothèse paraît moins probable d'après les faits exposés plus haut (p. 551).

Lorsque la matière que je viens d'étudier a été décapée au moyen de l'acide azotique bouillant, puis lavée à l'eau pure et séchée, elle ne tarde pas, sous les influences atmosphériques, à se recouvrir, par une sorte d'efflorescence, d'atakamite cristallisée et verdâtre, qui semble ressortir du centre de la masse.

J'ai fait une observation semblable sur les statuettes votives de Tello (Chaldée) que j'avais précédemment analysées ([1]), en en cassant un fragment, détaché sans aucun lavage. Les parties ainsi dénudées et mises en contact avec l'air, n'ont pas tardé à laisser transsuder de l'atakamite, sous forme de taches vertes et circulaires.

Il résulte de ces observations que de tels métaux sont imprégnés jusqu'au cœur par des chlorures cuivreux ou alcalino-cuivreux : circonstance qui conduit à penser que l'oxygène y a été aussi introduit peu à peu, par le jeu lent des réactions atmosphériques, avec un gonflement progressif, susceptible de désorganiser toute la masse et d'en détruire en partie la cohésion.

([1]) *La Chimie au moyen âge*, t. I, p. 391.

2° Anneau ou bracelet, trouvé dans le même puits, de date incertaine.

Il a été rencontré plus près de l'entrée, de telle sorte que, le tombeau ayant été pillé dans l'antiquité, il n'est pas possible d'être affirmatif quant à l'âge de ce dernier objet.

C'est un grand anneau ouvert, destiné à entourer le bras ou la jambe.

Cet anneau renfermait, d'après l'analyse :

Cuivre	76,61	et	76,71
Étain	»		8,2
Plomb	5,39	et	5,72
			90,6
Traces d'arsenic.			
Ni fer, ni zinc, ni antimoine.			
Chlore (atakamite), oxygène, eau, traces de soufre, sels calcaires et alcalins, etc.			9,4

On voit que l'anneau est formé par un bronze plombifère et se rapproche de certains laitons. Le métal pur devait être jaune; mais la formation de l'oxyde cuivreux a coloré la masse en rouge. L'atakamite forme une patine ou enduit superficiel; lorsqu'on enlève cet enduit, l'oxychlorure de cuivre ne tarde pas à s'effleurir de nouveau à la surface, comme dans le cas ci-dessus.

Si les deux objets précédents avaient été trouvés ensemble, et s'ils remontaient tous deux à l'époque de Snéfrou, l'existence du bronze à cette époque reculée ne serait pas douteuse. Mais nous avons vu plus haut que le vase de cuivre seul peut être garanti comme remontant à la construction du mastaba ; l'anneau ayant été trouvé près de l'entrée, c'est-à-dire à une place où il a pu arriver plus tard, par suite de diverses causes accidentelles.

3° Fragment de vase de la VI*e* *dynastie.*

Fragment laminaire, aplati, épais d'un millimètre environ. Partie centrale rougeâtre. Forte patine verte, plus

épaisse d'un côté. La matière se désagrège par feuillets, ce qui est un indice du battage primitif de la pièce.

L'analyse a donné :

Cuivre	86,23
Étain	5,68
	91,91
Oxygène, eau, chlore, matières diverses, etc.	8,09
Ni plomb, ni zinc, ni fer, ni arsenic.	

L'oxyde d'étain calciné a une teinte rouge.

Le rapport du cuivre à l'étain, dans 100 parties de l'alliage métallique, serait le suivant :

Cuivre	93,8
Étain	6,2

Ce qui répondait à un bronze pauvre en étain, comme si ce métal, rare et précieux à cette époque reculée, eût été employé en petite quantité.

4° *Miroir d'Ament*, XIe *dynastie.*

Ce miroir est constitué par du cuivre presque pur, exempt d'étain, de plomb, de zinc, mais contenant des traces d'arsenic.

L'absence de l'étain dans ce miroir mérite d'être notée; car, aux époques postérieures, les miroirs ont été généralement fabriqués en bronze et en argent, ces métaux étant susceptibles d'un plus beau poli et se conservant mieux que le cuivre pur au contact de l'air.

5° *Fragment de bracelet*, *trésor de Dahchour*, XIIe *dynastie.*

Diamètre moyen, $2^{mm},5$. Pointe se réduisant à 1^{mm}. La partie la plus épaisse a sur une partie 4^{mm}, patine comprise. Noyau rougeâtre. Patine très épaisse par places, et

portant même le diamètre extérieur jusqu'à 5mm. Atakamite verdâtre à la surface.

La longueur de ce fragment est de 10cm à 12cm. Il est rond.

On a analysé séparément la matière métallique centrale, séparée de la patine autant que possible, et la patine. On a trouvé :

Partie métallique.

Cuivre	68,39
Étain	16,31
	84,70
Oxygène, eau, etc	15,30

Traces de fer, d'alumine et de chaux (provenant de la patine), traces de zinc (?), ni plomb, ni arsenic.

Patine.

Cuivre	66,25
Étain	2,67
	68,92
Oxygène, eau, etc	31,08

On remarquera la grande richesse en étain du métal. Mais il est possible que l'oxydation ait porté sur le cuivre, de préférence à l'étain, qui fait en effet défaut dans l'analyse de la patine. Par suite, le rapport entre l'étain et le cuivre, dans la masse centrale, serait devenu plus élevé que dans le métal primitif. Ce point mériterait une étude spéciale. Avec la composition actuelle, on aurait un bronze mou.

6° *Crochet de bronze,* XIIe *dynastie.*

Ce crochet a été trouvé dans le cercueil du roi Hor-Fou-Ab-Ra, à Dahchour. Sa longueur est d'environ 15cm; son diamètre de 3mm. Deux courbures inverses, en forme de S.

Le noyau est rouge, d'une teinte semblable à celle du

protoxyde de cuivre. Il est recouvert d'une patine verdâtre, superficielle, à peu près continue, avec des parties granuleuses. En dehors de celles-ci, l'épaisseur de la patine ne surpasse pas une fraction de millimètre.

Le métal est cassant.

L'analyse a donné :

Cuivre	69,23
Étain	9,82
	79,05
Oxygène, eau, etc	20,95
Pas d'arsenic.	

7° *Clou de bronze, trouvé avec une statue du roi Hor-Fou-Ab-Ra,* XII[e] *dynastie.*

Cette statue a été trouvée dans le tombeau, violé par des spoliateurs antiques.

Clou droit, d'un diamètre de 5[mm] environ.

Rougeâtre avec patine de vert-de-gris (atakamite?). La tête du clou avait 10[mm] de diamètre. Matière souple, non cassante.

L'analyse a donné :

Cuivre	85,02	—84,88
Étain	0,97	
	85,99	
Oxygène, eau, etc	14,01	

C'est du cuivre pur.

8° *Outil de fondation du temple de Deir-el-Bahari, sous Thotmès III,* XVIII[e] *dynastie.*

Le métal est du cuivre à peu près pur; on n'y a trouvé ni étain, ni plomb, ni zinc, ni arsenic, en dose sensible.

9° *Bague provenant de Danaqla,* XIX[e] *dynastie.*

Largeur, 3^{mm}; épaisseur, 75^{cm} environ.

Cassure rougeâtre. Patine rougeâtre, avec traces verdâtres.

Métal très dur.

Cuivre	77,51
Étain	9,65
	87,16
Oxygène, eau, etc	12,84

Arsenic sensible; ni plomb, ni fer.

La matière a été attaquée par l'eau régale, comme à l'ordinaire : les métaux ont offert quelques particularités exceptionnelles, que l'on signale à titre de renseignement.

Ainsi le bioxyde d'étain renfermait des petits grains noirs, insolubles dans l'acide chlorhydrique.

L'oxyde de cuivre, obtenu par évaporation de l'acide azotique, ne s'est plus redissous qu'incomplètement dans ce même acide, laissant un résidu anormal de 2,51 centièmes.

Quoi qu'il en soit, le rapport entre le cuivre et l'étain est voisin de celui d'un bronze normal.

10° *Autre bague de Danaqla,* XIX[e] *dynastie, avec sceau, portant l'image de la déesse Sekhet.*

Aspect général rougeâtre.

Cette bague est très molle et facile à cisailler. L'analyse a porté sur les parties latérales du sceau, que l'on n'a pas voulu détruire. Elle a donné :

Étain	75,66
Cuivre	16,23
Plomb	1,00
	92,89
Oxygène, etc	7,11

On voit qu'il s'agit ici d'un alliage inverse, en quelque sorte, du bronze, et dans lequel l'étain prédomine : ce qui en explique la mollesse. Cette bague ne devait pas être d'usage courant. Peut-être était-ce un instrument magique. (*Greek Papyri of British Museum,* p. 104, ligne 630; 1893.)

11° *Vases,* XVIII-XX° *dynastie.*

Fragments rougeâtres, d'épaisseur diverse, s'élevant jusqu'à 5mm, se désagrégeant par couches, dues sans doute au battage initial du métal. Léger enduit verdâtre.

L'analyse a donné :

Cuivre	76,79
Étain............................	15,18

Ni plomb, ni zinc, ni arsenic, ni fer.

Traces de chlore et peut-être de soufre.

L'oxyde d'étain calciné présente une teinte noirâtre, indice de quelque matière accidentelle, en petite quantité.

12° *Pointe de flèche d'Abydos,* XX° *dynastie.*

Fragment et limaille, couleur de bronze.

L'analyse a donné :

Cuivre	81,93
Étain............................	12,17
	94,10
Oxygène, etc	5,90

C'est un bronze dur.

13° *Tablette de fondation du temple de Tanis,* XXI° *dynastie, sous Amen-m-apt.*

Poussière et écailles rougeâtres.

Cuivre pur.

Ni étain, ni plomb. — Arsenic?

14° *Socle de la statue de Chéchanq*, XXIIe *dynastie.*

Poudre et limaille rouge; métal couleur de bronze.
L'analyse a donné :

Cuivre	77,86
Étain	5,00
	82,86
Oxygène, etc	17,14

Pas de plomb.

C'est un bronze dur, pauvre en étain (6 pour 100 du métal initial).

15° *Pointe de flèche, époque incertaine* (*Dahchour*).

Pointe à trois arêtes triangulaire; rougeâtre avec enfoncements entre ces arêtes. Longue de 25^{mm} environ. Une efflorescence d'atakamite s'est développée sur la base, qui avait été cassée pour l'analyse. La pointe est recourbée et cassée également.

Écailles rougeâtres et efflorescences formant des poussières vertes. La matière est très cassante.

L'analyse a donné :

Cuivre	68,12
Étain	5,92
	74,04
Oxygène, etc	25,96

16° *Miroir, époque incertaine.*

Limaille et fragment rougeâtres, mêlés avec un peu de poudre verte (atakamite?). — Couleur de bronze.

L'analyse a donné :

Cuivre	78,57
Étain	11,27
	90,84
Oxygène, etc	9,16

Pas d'arsenic.
C'est un bronze normal.

Cherchons maintenant quelles conclusions se dégagent de mes analyses d'objets datés de cuivre et de bronze, provenant de l'ancienne Égypte et de la Chaldée. J'ajouterai mes anciennes observations à celles de l'étude actuelle. J'ai rangé cette fois les objets, d'après leur richesse relative en étain. Je donne les rapports bruts entre les métaux, tels qu'ils ont été obtenus par l'analyse de 100 parties de matière; le déficit représentant l'oxygène, le chlore, l'eau, les matières terreuses et incrustations, etc. Ce rapport ne doit pas être regardé comme étant exactement le même que celui de l'alliage initial, dans son état primitif; les actions oxydantes, chlorurantes ayant pu attaquer les métaux inégalement. Mais il en est incontestablement approché, et il n'existe aucun autre procédé pour obtenir un résultat plus précis, la patine, qui renferme les produits d'altération, étant en partie exfoliée, ou réduite en poussière.

I. — Objets en cuivre sensiblement pur, exempt d'étain.

Sceptre de Pépi Ier, roi de la VIe dynastie (Egypte), vers 4000 ans avant J.-C. [1].

Figurine votive trouvée à Tello (Mésopotamie) dans la

---

(1) *Introduction à la Chimie des Anciens*, p. 224.

fondation d'un édifice du roi Our-Nina, estimé antérieur au XLe siècle avant J.-C. ([1]).

Figurine votive de Tello (Mésopotamie), portant le nom de Goudéah.

Fragment d'un vase de cuivre, d'un mastaba de Dahchour, postérieur au temps du roi Snéfrou, IVe ou V^e^ dynastie.

Miroir d'Ament, XVe dynastie.

Outil de fondation du temple de Deïr el-Bahari, sous Thotmès III, XVIIIe dynastie.

Tablette de fondation du temple de Tanis, XXVe dynastie.

II. — Objets pauvres en étain.

Clou de bronze, trouvé avec une statue du roi Har-Fou-Ab-Ra, XIIe dynastie, à Dahchour.

Cuivre	85,2
Étain	0,97

Fragment de vase, de la VIe dynastie.

Cuivre	86,23
Étain	5,68

Socle de la statue de Chéchanq, XXIIe dynastie.

Cuivre	77,86
Étain	5,00

Pointe de flèche, époque incertaine.

Cuivre	68,12
Étain	5,92

III. — Bronzes proprement dits.

Miroir égyptien, du XVIIe ou XVIIIe siècle avant Jésus-Christ ([2]).

([1]) *La Chimie au moyen âge*, t. I, p. 391.
([2]) *Introduction à la Chimie des Anciens*, p. 220.

Cuivre	91,00
Étain	9,00

Tablette votive du palais de Sargon, à Khorsabad ([1]). 706 avant Jésus-Christ.

Cuivre	85,25
Étain	10,04

Crochet de bronze trouvé dans le cercueil du roi Hor-Fou-Ab-Ra, XIIe dynastie, à Dahchour.

Cuivre	69,23
Étain	9,82

Bague provenant de Danaqla, XIXe dynastie.

Cuivre	77,51
Étain	9,65

Pointe de flèche d'Abydos, XXe dynastie.

Cuivre	81,93
Étain	12,17

Miroir, époque incertaine.

Cuivre	78,57
Étain	11,27

Bracelet du trésor de Dahchour, XIIe dynastie.

Cuivre	68,39
Étain	16,31

Vase, XVIIIe-XXe dynastie.

Cuivre	76,79
Étain	15,18

IV. — Alliage ternaire.

Grand anneau, trouvé près de l'entrée d'un puits d'un mastaba de Dahchour, date douteuse.

([1]) *Introduction à la Chimie des Anciens*, p. 220.

Cuivre	76,71
Étain	8,20
Plomb	5,72

V. — Étain contenant du cuivre.

Bague de Danaqla, avec sceau, XIXe dynastie (magique?).

Étain	75,66
Cuivre	16,23
Plomb	1,00

D'après ces analyses, on voit que les objets les plus anciens, jusqu'à la VIe dynastie, sont en cuivre pur. Mais dès la VIe on voit apparaître un vase contenant 6 centièmes environ d'étain, c'est-à-dire renfermant déjà ce métal, quoique à faible dose : comme s'il était encore rare et précieux.

Cependant il ne faudrait pas conclure réciproquement à l'antiquité de tout objet de cuivre pur. En effet, on a continué à fabriquer des objets en cuivre exempt d'étain, comme en témoignent un miroir, un outil, une tablette de fondation de Tanis, pour des raisons d'économie, ou autres, que nous ne connaissons pas. La fabrication des objets en cuivre sensiblement pur n'a d'ailleurs jamais cessé ni en Orient, ni en Occident : la chaudronnerie européenne les emploie encore. Mais ils ne servent plus ni comme outils, ni comme miroirs : l'existence d'un miroir en cuivre de la XIe dynastie mérite, à cet égard, d'être notée, le bronze étant bien préférable comme poli et inaltérabilité. Peut-être n'employait-on pas encore le bronze pour fabriquer les miroirs, au temps de la XIe dynastie. Mais son usage pour cette application était devenu presque universel au temps de l'empire romain, ainsi qu'en témoigne l'existence des fabriques de Brundusium, qui ont donné leur nom au bronze : *æs brundusinum* [1].

---

[1] *Introduct. à la Chimie des Anciens*, p. 275. — *La Chimie au moyen âge*, t. I, p. 356.

Les objets pauvres en étain appartiennent à toute époque, depuis la VIe jusqu'à la XXIIe dynastie.

Le bronze proprement dit était fabriqué dès la XIIe dynastie et sa production n'a jamais cessé jusqu'à notre temps. On remarquera qu'au temps de la XIIe dynastie à Dahchour, on rencontre au même endroit des objets contemporains avec des richesses en étain très inégales, telles qu'un clou, trouvé avec une statue du roi Hor-Fou-Ab-Ra, qui contient seulement 1 centième d'étain; un crochet, trouvé dans le cercueil du même roi, qui renfermait 10 centièmes d'étain; un bracelet, du trésor de Dahchour, qui contient 16 centièmes d'étain. — On ne saurait donc conclure de la proportion relative de l'étain la date probable d'un objet.

Un seul alliage ternaire, riche à la fois en plomb et en étain, a été rencontré dans les fouilles actuelles.

Parmi les deux bagues de Danaqla (XIXe dynastie), il en est une remarquable par sa grande richesse en étain (75,66) comparé au cuivre (16,23) et par la présence du plomb (1,0). Cette bague est munie d'un sceau; mais elle est si molle et déformable qu'il est difficile d'admettre qu'elle ait été destinée à être portée. Ce devait être quelque ex-voto, ou objet magique. L'autre bague du Danaqla au contraire, est un bronze dur, d'usage courant.

VI. — Analyse des objets d'or et d'argent, provenant des fouilles de Dahchour.

Ces objets m'ont été adressés, comme les autres, par M. de Morgan. Ils comprennent :

1° Des perles d'or, du collier de la princesse Noub-Hotep, XIIe dynastie.

2° Des feuilles d'or du cercueil du roi Hor-Fou-Ab-Ra, XIIe dynastie.

3° Des feuilles et fils d'or, du trésor de Dahchour.

4° Un morceau d'argent, du diadème de la princesse Noub-Hotep, XIIe dynastie.

5° Un tube d'argent, du trésor de Dahchour.

Voici l'analyse de ces différents objets :

1° *Perles d'or du collier de la princesse Noub-Hotep,* XIIe *dynastie.*

Ce mot « perle » désigne de petits tubes cylindriques à section circulaire, destinés à être enfilés en forme de collier. Diamètre extérieur $2^{mm},5$ environ; épaisseur $\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{3}$ de millimètre; longueur variable de 5^{mm} à 2^{mm}.

L'analyse a donné :

Or (dosé par différence)..........	82,94
Argent..........................	16,56
Cuivre..........................	0,50
	100,00

Ni zinc, ni arsenic.

Le métal, malgré son apparence, n'est pas de l'or pur, c'est de l'Electrum, ou *asem* (1). — Je ne saurais dire si l'alliage était natif ou artificiel. Cependant la présence d'un demi-centième de cuivre me ferait pencher pour la seconde opinion.

2° *Feuilles d'or qui recouvraient le cercueil du roi Hor-Fou-Ab-Ra,* XIIe *dynastie.*

Ce sont des feuilles d'or battu, d'une épaisseur sensible. Elles sont jaunes en dehors, rouges en dedans; ce qui leur donne l'apparence de feuilles d'or doublées de cuivre. Mais l'analyse a montré qu'il n'y avait, en réalité, qu'une seule couche métallique; la teinte intérieure paraissant due à quelque matière étrangère, probablement organique.

(1) *Origines de l'Alchimie,* p. 215. — *Introd. à la Chimie des Anciens,* p. 62.

Or (dosé par différence)..........	85,92
Argent........................	13,78
Cuivre........................	0,30

Pas d'arsenic.

Cet alliage diffère peu de celui des perles du collier précédent.

3° *Feuilles d'or du trésor de Dahchour.*

Sans autre indication. La teinte en est plus franche que celle des précédentes. Elles sont accompagnées par un fil d'or à section quadrangulaire, provenant du coffret qui contenait les bijoux; l'un des côtés de la section étant environ de 1^{mm}, l'autre de $\frac{3}{4}$ de millimètre environ. La longueur du plus grand fragment de ce fil atteignait 45^{mm},5. Dans ce lot, se trouve encore une petite perle d'or, cylindre creux de 1^{mm} de diamètre extérieur, sur un demi-millimètre environ de diamètre intérieur. Ces divers objets semblent les débris de quelque bijou.

Les feuilles d'or renferment de l'argent, comme les précédentes, et il en est de même du fil d'or.

4° *Morceaux d'argent provenant du diadème de la princesse Noub-Hotep,* XIIe *dynastie.*

Ce sont des fragments aplatis, de teinte foncée violacée, fragiles et facilement pulvérisables.

L'argent a été changé en chlorure.

Dans son état présent, la matière renfermait :

Argent (à l'état de chlorure).....	69,19
Or...........................	traces
Cuivre........................	petite quantité.

Ni plomb, ni arsenic.

Le surplus est formé par du chlore et par des incrustations diverses.

5° Tube d'argent, du trésor de Dahchour.

Tube d'un diamètre extérieur de 10^{mm} environ, épais de $1^{mm},5$ à 2^{mm}; cassé en deux parties, suivant un plan passant par l'axe du cylindre, et qui répondait peut-être à une soudure; car on ne devait pas savoir à cette époque fabriquer des tubes d'une seule pièce. Un autre fragment du même tube semble formé par une lame de même épaisseur d'un côté, et qui va s'amincissant jusqu'à une fraction de millimètre sur la tranche opposée : cette disposition pourrait répondre à la fabrication du tube, au moyen de lames superposées à l'aide du marteau, puis soudées.

Quelques fragments aplatis du même métal.

Il y a, en outre, un clou long d'un centimètre, de $3^{mm},5$ à la tête, sur $1^{mm},5$ à 2^{mm} à la pointe, qui semble refoulée au marteau; comme si ce tube avait servi à assembler deux pièces métalliques.

Tous ces objets sont en argent, devenu violacé par suite de son altération, et semé de quelques taches verdâtres. — Ils ont dû appartenir à quelque bijou, dont ils représentent les débris. L'analyse a donné :

	Partie cylindrique.	Partie aplatie.
Argent (à l'état de chlorure).....	55,41	49,90
Cuivre	1,71	2,18

Pas d'or, ni arsenic.

Le surplus est formé par du chlore et des incrustations diverses.

On remarquera que cet argent ne renferme pas d'or; mais seulement quelques centièmes de cuivre destiné, sans doute à le durcir, comme on le fait encore de nos jours.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME IV (7e SÉRIE).

Pages.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME QUATRIÈME DE LA 7[e] SÉRIE.

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

21552 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
MASCART.

SEPTIÈME SÉRIE.

AVRIL 1895. — T. IV.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain, 120.

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1895

Ce Recueil paraît chaque mois.

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** formeront désormais des Séries décennales.

Il sera fait, pour chaque Série, une *Table analytique* spéciale.

La *septième Série* a commencé avec l'année 1894.

Rien n'est d'ailleurs modifié aux conditions de la publication.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent *le premier* de chaque mois avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris	30 fr.
France et Algérie	34
Union postale	36
Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.	

PRIX DES COLLECTIONS.

1re Série (1789-1815), 2e Série (1816-1840) (*rares*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3e Série (1841-1863) *avec les Tables*	400 fr.
4e Série (1864-1873) *avec la Table*	308
5e Série (1874-1883) *avec la Table*	310
6e Serie (1884-1893) (*Table en préparation*)	300

AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la **Commission des Annales de Chimie** et son Éditeur, M. G. Masson met à la disposition des Savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, quelques exemplaires de la QUATRIÈME et de la CINQUIÈME SÉRIE prises ensemble au prix de **quatre cents francs**, Tables comprises au lieu de 618, achetées séparément).

« IL N'EST VENDU SÉPARÉMENT AUCUN VOLUME OU ANNÉE DES SÉRIES ANTÉRIEURES A LA SIXIÈME. » La sixième série continue à être vendue par années séparées, au prix de 30 francs par année.

Prix des Tables vendues séparément :

3e Série, 2 volumes	15 fr.
4e Série, 1 volume	8
5e Série, 1 volume	10

La Table de la sixième Série est en préparation.

Supplément au nº 4 des *Annales de Chimie.*

ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Tables de la sixième série

M

J'ai l'honneur de vous donner avis que les Tables *(alphabétique et analytique) de la sixième série des* Annales de Chimie *(1884 à 1893) viennent d'être publiées.*

Ces tables, rédigées par M. Matignon, *maître de conférences à la Faculté des sciences de Lille, forment 1 volume in-8°, et sont, comme les précédentes, vendues* **10 francs.**

MM. les Abonnés pourront exceptionnellement, et jusqu'au 15 Mai 1895 inclus, *délai de rigueur, se les procurer à ma librairie au prix réduit et spécial de* **7 francs**, *frais d'envoi compris.*

S'il vous plaît de profiter de cette faculté, je vous prie de me retourner avant la date ci-dessus le présent bulletin de souscription en l'accompagnant du montant du volume.

Veuillez agréer, M , mes civilités empressées.

G. MASSON.

BULLETIN DE SOUSCRIPTION

Le soussigné désirant recevoir, dans les conditions spéciales ci-dessus énoncées, les Tables *de la Sixième série des* Annales de Chimie, *rédigée par* M. Matignon, *envoie ci-joint en mandat de poste (ou autre valeur sur Paris) la somme de* **sept francs.**

Paris, le 1er avril 1895.

N. B. — Le présent Bulletin ne peut être utilisé que jusqu'au 15 mai 1895. — Pour l'étranger (union postale), joindre le prix d'un colis postal.